

УДК 541.124

ПИРОЛИЗ И ГОРЕНИЕ ЛЕСНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ

¹Коробейничев О.П., ¹Палецкий А.А., ^{1,2}Гончикжанов М.Б.,
³Шундрин И.К., ⁴Chen H., ⁴Liu N.

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

³Институт органической химии СО РАН, Новосибирск

⁴Государственная лаборатория по исследованию пожаров,
Университет науки и технологии Китая, Хэфей, Китай

1. Введение

Процессы горения вообще и процессы горения лесных горючих материалов (ЛГМ) в частности определяются как химическими реакциями, в результате которых, как правило, выделяется тепло, так и процессами теплообмена. Химические процессы играют важнейшую роль при горении ЛГМ, возникновении и распространении лесных пожаров. Важным аспектом разработки физической и математической модели возникновения, распространения лесных пожаров является знание количественных закономерностей химико-кинетических процессов, протекающих при зажигании и горении ЛГМ, таких как кинетика и механизм пиролиза ЛГМ, состав продуктов пиролиза, кинетика и механизм окисления этих продуктов кислородом в пламени. От точности знания параметров этих процессов зависит достоверность предсказаний при моделировании. Однако развитие моделей существенно тормозится недостатком как надежных экспериментальных данных по кинетике и механизму пиролиза ЛГМ, так и корректным методом их обработки с получением необходимых кинетических параметров. В общем случае процесс пиролиза ЛГМ может состоять из параллельных и последовательных стадий. В литературе существует огромное количество работ, посвященных исследованию кинетики и механизма пиролиза ЛГМ и их отдельных компонентов в инертной и окислительной среде [1-4]. Следует отметить, что большинство работ посвящено изучению кинетики пиролиза ЛГМ лесов Средиземноморья и других районов западной Европы. Имеется мало данных [4] по кинетике пиролиза ЛГМ Сибирских лесов. Кинетика и механизм пиролиза ЛГМ активно изучаются не только в связи с лесными пожарами, но и с возможным применением пиролиза органических материалов (в основном отходов переработки древесины) для производства биотоплива. Большинство работ выполнены с применением методов термогравиметрического анализа (ТГА) в неизотермических условиях при низких скоростях нагрева 10-50 К/с. Результаты, полученные при низких скоростях нагрева, могут быть применены только для описания тлеющего горения лесного настила. Как показал литературный обзор, кинетика пиролиза ЛГМ при высокой скорости нагрева изучена слабо. В связи с этим целью данной работы является изучить кинетику пиролиза ЛГМ Сибирских лесов при существенно отличающихся темпах нагрева, а также структуру пламени при горении веточки сосны.

2. Материалы

Исходные материалы представляли ЛГМ, собранные в хвойных лесах Сибири, представляющие собой опавшие на землю части сосны (опад) в виде: 1) коры основного ствола дерева (К), 2) хвоинок (Х) и 3) веток без хвои (В). Исследования проводились с порошком ЛГМ с характерным размером частиц: К ~ $0,17 \div 0,40$ мм, Х ~ шириной $0,1 \div 0,3$ мм и длиной $0,3 \div 1$ мм, В ~ $0,15 \div 0,48$ мм. Влажность ЛГМ соответствовала хранению порошков при влажности окружающей среды при температуре $18-22^\circ\text{C}$. Предварительная сушка порошков ЛГМ не проводилась.

3. Методика эксперимента

3.1. Динамический масс-спектрометрический термический анализ

Термическое разложение при высокой скорости нагрева исследуемых порошков ЛГМ проводилось в проточном реакторе методом динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА) [5], который является эффективным методом изучения кинетики и механизма термического разложения конденсированных систем и ранее успешно применялся для исследования пиролиза углей, полимеров, и других конденсированных систем. Проточный реактор представляет собой кварцевую трубку, по которой подается поток газа-носителя (воздух/аргон). Внутри трубки располагается металлическая кювета, нагреваемая при пропускании через неё электрического тока. Темп нагрева ~ $100-200$ К/с. Температура кюветы контролировалась хромель-копелевой термопарой, приваренной к её центру. В кювету помещалась навеска исследуемого порошка весом $\sim 0.2 \div 0.4$ мг. Анализ пробы проводился методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.

3.2. Термогравиметрический анализ

Термическое разложение при низкой скорости нагрева проводились на синхронном ТГ/ДСК анализаторе STA 409 PC (Netzsch) с разными скоростями нагрева (10, 20, 30, 40 и 50 град/мин) в инертной (гелий) и окислительной (гелий / 21% кислород) средах. Величина навески составляла 4 мг.

3.3. Исследование структуры пламени при горении веточки сосны

Структура диффузионного пламени веточек сосны исследовалась методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии пламен конденсированных систем [5]. Для идентификации продуктов горения был использован метод ГХ/МС. Скорость горения измерялась путем анализа видеосъемки. Видеосъемка производилась видеокамерой «Panasonic M3000».

4. Кинетическая модель

4.1. Кинетическая модель пиролиза ЛГМ при высокой скорости нагрева

Основной принцип метода ДМСТА заключается в том, что регистрируемые с его помощью интенсивности пиков в масс-спектре пробы, отобранной на выходе реактора, прямо пропорциональны скоростям образования соответствующих продуктов разложения. Одновременное измерение зависимости температуры образца $T(t)$ и интенсивностей пиков масс $I_i(t)$ продуктов разложения от времени позволяет исследовать кинетику разложения. Анализ кинетических данных проводился в предположении первого порядка реакции по методике, описанной в [5].

4.2. Кинетическая модель пиролиза ЛГМ при низкой скорости нагрева

Для обработки экспериментальных данных термогравиметрического анализа была использован метод, описанный в [6].

5. Результаты

5.1. Термогравиметрический анализ пиролиза ЛГМ

Экспериментальные данные для веток, коры и хвои сосны получены методом ТГА при 5 темпах нагрева 10, 20, 30, 40 и 50 К/мин в атмосфере гелия и смеси гелия/кислородом (21%). По полученным данным с использованием метода [6], были рассчитаны зависимости константы скорости и энергии активации пиролиза ЛГМ (ветки, коры и хвои сосны) от степени разложения в инертной и окислительной средах. В таблице 1 представлены результаты расчета кинетических параметров процесса разложения исследованных ЛГМ в инертной и окислительной средах. Как можно видеть, энергии активации при термическом разложении в окислительной среде ниже, чем при разложении в инертной среде.

Таблица 1. Кинетические параметры реакции термического разложения ЛГМ

ТГА	Гелий			Гелий/кислород		
	α	$\log k_0$ (1/с)	E_a (кДж/моль)	α	$\log k_0$ (1/с)	E_a (кДж/моль)
ветки	[0,04..0,56]	10.6	167.6	[0,02..0,49]	5.8	89
				[0,6..0,9]		133.8
кора	[0,04..0,52]	12	184.3	[0,02..0,49]	6.4	94.5
				[0,6..0,9]		125.8
хвоя	[0,1..0,6]	10.2	164.3	[0,001..0,5]	6.3	89.9
				[0,7..0,9]		131.7

5.2 Кинетика пиролиза ЛГМ, изученная методом ДМСТА

На рис.1 (а, б) представлены результаты исследования кинетики пиролиза одного и того же образца веток сосны (ВС), полученные последовательно методом ДМСТА при высокой скорости нагрева, - зависимости от времени интенсивностей пиков масс продуктов пиролиза, пропорциональных скоростям их выделения, и температуры. Рис 1 (а) относится к пиролизу ВС в инертной среде (аргоне) с образованием углеродистого остатка, продукта неполного окисления, называемого иногда коксиком, а в англоязычной литературе - char. Рис. 1 (б) – относится к окислению в воздухе char, образовавшегося при разложении в аргоне.

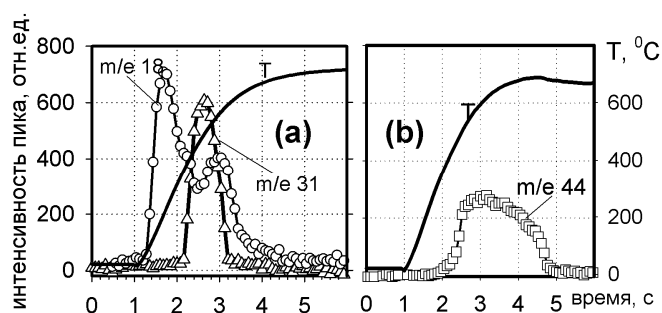


Рис. 1. Пиролиз порошка ВС при высоком темпе нагрева: а) в аргоне; б) char ВС в воздухе.

Данные по кинетике разложения ВС в воздухе представлены на Рис. 2. Пики масс 18, 31, 44 соответствуют H₂O, C₂H₅OH и CO₂. При пиролизе ЛГМ в воздухе по профилям интенсивностей массовых пиков были выделены три стадии превращения ЛГМ: 1) стадия “сушки” с образованием паров воды; 2) стадия образования летучих продуктов разложения (пик массы с m/e 31), включая CO₂ и H₂O; 3) стадия окисления char с образованием CO₂. Кинетические параметры пиролиза ЛГМ вычислялись по профилю интенсивности массового пика m/e 31. Определение кинетических параметров пиролиза ЛГМ проводилось по методике, описанной в [5]. В таблице 2 представлены константы скорости пиролиза ЛГМ в окислительной (А) и инертной (В) средах, полученные в настоящей работе при различных скоростях нагрева (~150 К/с - ДМСТА, высокий темп нагрева; 0.17 К/с – ТГА, низкий темп нагрева), а также некоторые литературные данные.

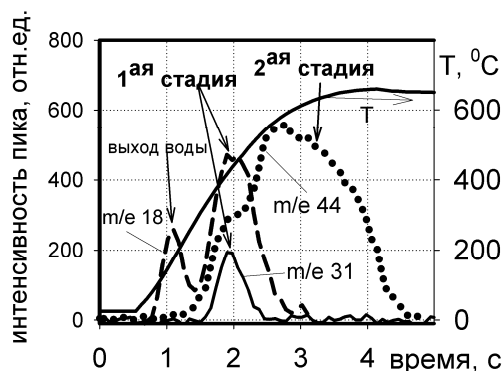


Рис. 2. Пиролиз порошка веток сосны в воздухе

Рис. 2. Пиролиз порошка веток сосны в воздухе. На графике показаны три стадии: 1) стадия “сушки” с образованием паров воды; 2) стадия образования летучих продуктов разложения (пик массы с m/e 31), включая CO₂ и H₂O; 3) стадия окисления char с образованием CO₂. Кинетические параметры пиролиза ЛГМ вычислялись по профилю интенсивности массового пика m/e 31. Определение кинетических параметров пиролиза ЛГМ проводилось по методике, описанной в [5]. В таблице 2 представлены константы скорости пиролиза ЛГМ в окислительной (А) и инертной (В) средах, полученные в настоящей работе при различных скоростях нагрева (~150 К/с - ДМСТА, высокий темп нагрева; 0.17 К/с – ТГА, низкий темп нагрева), а также некоторые литературные данные.

Таблица 2. Кинетические параметры пиролиза ЛГМ в инертной и окислительной средах, полученные при различных скоростях нагрева (150 К/с и 0.17 К/с).

	dT/dt, K/c	Инерт/ He+21% O ₂ (1стадия) / He+21% O ₂ (2стадия) / воздух(1стадия) / Air(2 стадия)	
		log (k ₀), k ₀ (1/c)	E _a (кДж/моль)
Кора	150	5.2/-/5.6/-	55.6/-/73.1/-
	0.17	12/6.4/6.4/-/-	184.3/94.5/125.8/-/-
Ветки	150	6.1/-/7.2/-	68.1/-/93.2/-
	0.17	10.6/5.8/5.8/-	167.6/89/133.7/-
Хвоя	0.17	10.2/6.3/6.3/-/-	164.3/89.9/131.7/-/-
Char BC	150	-/-/-/5.2	-/-/-/79.4
Хвоя [3]	0.34	8/9/-/-/-	101.5/118.6/-/-/-
Хвоя [4]	0.34	4/-/-/-/-	78.1/-/-/-/-

Константы скорости во 2ой стадии пиролиза ВС и КС, определенных при высокой скорости нагрева, значительно выше констант скорости той же 2-ой стадии пиролиза тех же образцов ЛГМ, определенных при низкой скорости нагрева, хотя энергии активации близки. Константы скорости 2-ой стадии пиролиза ЛГМ в 10/100 раз выше констант скорости 3-ей стадии пиролиза, как при высокой, так и при низкой скорости нагрева. Данные работы [3] для хвои сосны для 2-ой стадии имеют несколько более высокую энергию активации (~118 кДж/моль), но по абсолютному значению близки к данным, полученным в нашей работе методом ДМСТА. В нашей работе было получено, что в случае высокого

темпа нагрева константы скорости пиролиза как для 2-ой, так и для 3-ей стадии значительно выше, чем в случае низкого темпа нагрева.

Сопоставление данных, полученных в инертной и окислительной среде, показали, что константа скорости во второй стадии пиролиза в окислительной среде выше константы скорости пиролиза в инертной среде при низкой скорости нагрева, но ниже при высокой скорости нагрева. Данные работы [3] для хвой сосны для 2-ой стадии пиролиза в инертной среде более близки к данным, полученным в нашей работе при высокой скорости нагрева. Наблюдаемое расхождение может быть связано с разным типом ЛГМ.

5.3. Кинетический анализ пиролиза ЛГМ в среде гелий/кислород с использованием механизма пиролиза многокомпонентных летучих веществ

Пиролиз ЛГМ в окислительной атмосфере протекает через две основные стадии (кроме стадии дегидратации): стадии окислительной деструкции основных компонентов ЛГМ и окисления образовавшегося углеродистого остатка. Орфао и соавторы [7] изучали термическое разложение целлюлозы, ксилана (представитель гемицеллюлозы) и лигнина в атмосфере азота и воздуха с помощью ТГА. Скорость разложения целлюлозы в воздухе по сравнению с разложением в азоте имеет второй пик при более высоких температурах из-за окисления углеродистого остатка, В процессе разложения гемицеллюлозы в воздухе также можно выделить две стадии. Скорость разложения лигнина имеет только один пик в воздухе, но процессы образования летучих веществ и углеродистого остатка происходят одновременно в исследованном диапазоне температур. Анализ данных ТГА образцов коры сосны при различных скоростях нагрева в атмосфере 79% He + 21% O₂ показал, что имеются два основных процесса потери массы, которые соответствуют окислительной деструкции основных компонентов и окислению углеродистого остатка. Первый процесс также содержит некоторые подпроцессы. Предполагается, что гемицеллюлоза и целлюлоза разлагаются в этом процессе. Некоторые исследователи моделируют главную потерю массы как глобальную реакцию. Этот подход, однако, не пригоден для описания полученных кривых ТГА. В нашей статье процесс потери массы ЛГМ моделируется четырьмя параллельными реакциями, соответствующими разложению трех основных компонентов биомассы (гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина) и окислению углеродистого остатка. Полная скорость разложения ЛГМ в атмосфере гелий/кислород описывается суммой скоростей четырех псевдо-реакций. Для каждой псевдо-реакции предполагается модель необратимой реакции n_i порядка. Таким образом, степень разложения i-го компонента описывается уравнением

$$\frac{d\alpha_i}{dT} = \frac{A_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) (1 - \alpha_i)^{n_i}$$

Одновременное определение кинетических параметров для каждой реакции и, следовательно, определение полной скорости потери массы было выполнено с помощью минимизации S_{DTG} коэффициента экспериментальных данных

$$S_{DTG} = \sum_j S_j = \sum_j \sum_k [(dm/dT)^{\text{exp}} - (dm/dT)^{\text{simu}}]^2,$$

где $(dm/dT)^{exp}$ и $(dm/dT)^{simu}$ – экспериментальные и расчетные значения производной скорости потери масс по температуре. Минимизация S_{DTG} выполнена нелинейным алгоритмом подгонки Левенберга-Маркардта (Levenberg–Marquardt) с помощью программы Matlab. Для оценки отклонения между экспериментальными и рассчитанными кривыми использовался параметр

$$Dev = \frac{\sqrt{S_{DTG} / (jk)}}{\max[-(dm_j / dT)^{exp}]}$$

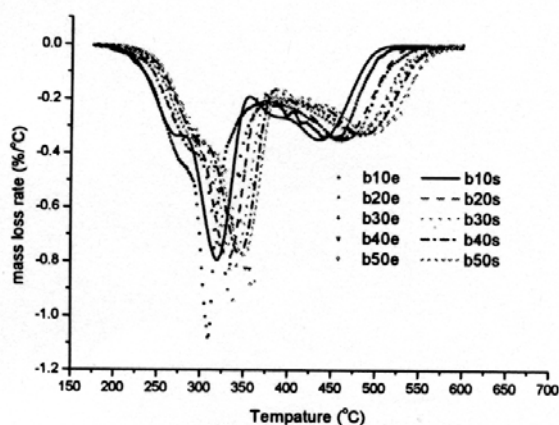


Рис. 3. Экспериментальные и моделированные кривые скорости потери массы для коры сосны в атмосфере 79%He+21%O₂. (“b10e” означает экспериментальные данные при 10К/мин, “b10s” означает моделированные данные при 10К/мин)

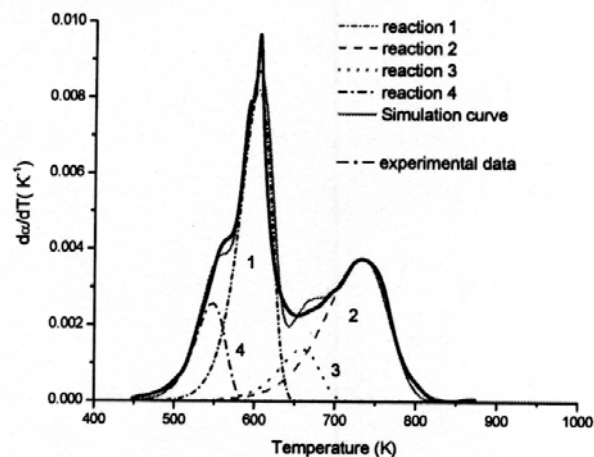


Рис. 4. Вклад каждой реакции в процесс разложения коры сосны при 20К/мин в атмосфере 79%He+21%O₂.

Результат моделирования процесса скорости потери массы коры сосны с помощью четырех параллельных реакций представлен на рис. 3. Для более четкого понимания на рис. 4 представлены результаты для 20 К/мин. На этом рисунке кривая значений da/dT рассчитана с помощью кривой dm/dT . На этом же рисунке представлен вклад каждой реакции в рассчитанную кривую. Установлено, что реакции 1 и 2 играют важную роль в процессе разложения. Реакции 1, 3 и 4 ответственны за пиролиз целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы соответственно, а реакция 2 – за окисление углеродистого остатка.

Таблица 3. Кинетические параметры разложения ЛГМ в атмосфере 79% He +21% O₂.

Образец	Псевдо-компонент	E (кДж/моль)	logA (log c-1)	n (порядок реакции)	c (вклад)	Dev
РВ	1	152.22	11.38	1	0.419	1.9%
	2	113.36	6.00	1	0.368	
	3	140.80	9.25	1	0.089	
	4	131.32	10.75	1	0.124	

5.4. Структура диффузионного пламени горения одиночной веточки сосны в воздухе

В экспериментах использовались ветки сосны (опад), диаметром 3-4 мм и длиной около 4 см, высушенные при температуре 90 градусов в течение 12 часов. Сырые ветки самостоятельно не горели.

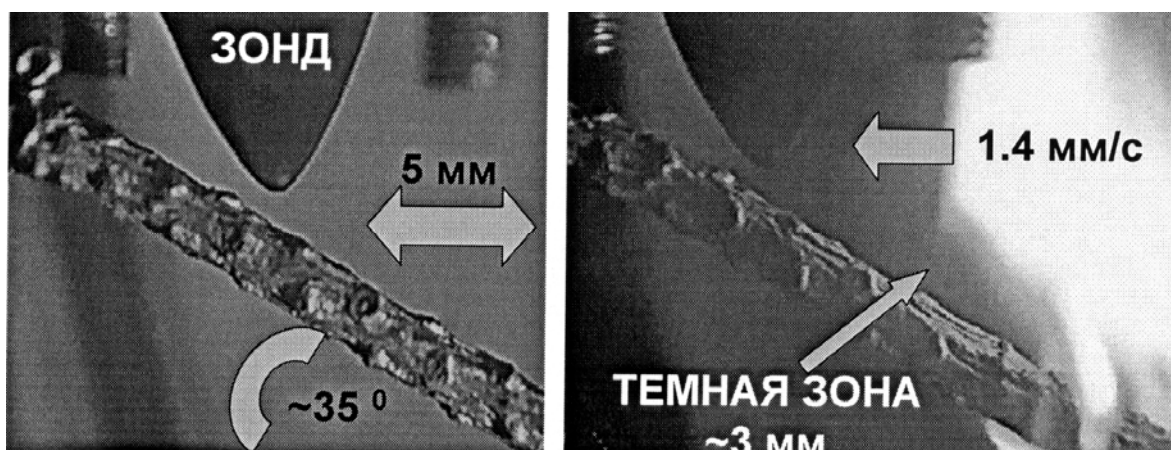


Рис. 5. Схема постановки эксперимента для исследования структуры диффузионного пламени веточки сосны в воздухе методом МПМС.

Методом ГХ/МС в составе продуктов термического разложения порошка веток сосны в аргоне при быстром темпе нагрева были обнаружены следующие вещества: этанол (31, 45, 29, 27, 26), ацетон (43, 15), фуран (39). В скобках указаны наиболее интенсивные массовые пики веществ. Так как термическое разложение конденсированных веществ является начальной стадией процесса горения, то при горении веточки сосны в воздухе масс-спектрометрическим методом контролировались те же пики, что и при разложении. Схема постановки эксперимента представлена на рис. 5. Зонд не перемещался относительно ветки. При распространении фронта пламени со скоростью около 1.4 мм/с вдоль поверхности ветки, расположенной под углом, были получены временные зависимости интенсивностей массовых пиков основных и промежуточных продуктов горения вблизи поверхности ветки на расстоянии ~ 1.5 мм (рис. 6, левый), а также масс-спектры летучих продуктов на различных расстояниях (рис. 6, правый). При прохождении темной зоны пламени (концентрация кислорода близка к нулю) через место отбора пробы (от 0 до 40 секунд) было измерено плавное увеличение интенсивностей пиков масс углеводородных продуктов (фуран, ацетон и этанол) и плавное их уменьшение. Ширина зоны расходования углеводородных веществ (фуран (m/e 39), ацетон (m/e 43), этанол (m/e 27, m/e 31)) при горении веточки сосны в воздухе составила 0.8 мм.

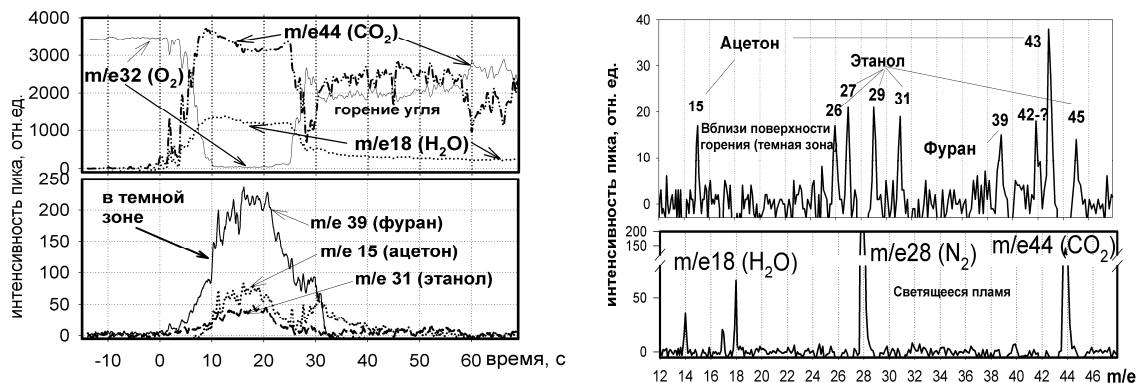


Рис. 6. (левый) Временная зависимость интенсивностей массовых пиков основных и промежуточных продуктов горения вблизи поверхности ветки сосны на расстоянии ~ 1.5 мм при прохождении пламени через точку отбора пробы.

Рис. 6. (правый) Масс-спектры летучих продуктов пиролиза (продуктов неполного сгорания) веточки сосны на расстоянии ~ 1.2 мм (темная зона) и продуктов сгорания на расстоянии 4.5 мм (светящаяся зона) от поверхности веточки в диффузионном пламени в атмосфере воздуха в отсутствии принудительного обдува.

Эта работа была частично поддержана СО РАН грантом № 49 и Национальным фондом естественных наук Китая грантами 51120165001 and 51176179.

Литература

1. Lautenberger, C.H., Fernando-Pello, C., 2009. A model for the oxidative pyrolysis of wood, *Combustion and Flame* 156, p. 1503.
2. Font, R., Conesa, J.A., Molto, J., Munoz, M., 2009. Kinetics of pyrolysis and combustion of pine needles and cones, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85, p. 276.
3. Shen, D.K., Gu, S., Baoseng, M.X. Fang. 2011. Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods, *Bioresource Technology* 10, p.2047.
4. Grishin, A.M., Sinitsyn, S.P., Akimova, I.V., 1991. Comparative analysis of thermokinetic constant of drying and pyrolysis of forest fuels, *Combustion and Explosion Physics Journal* 27, p.17.
5. Палецкий А.А., Будачев Н.В., Коробейничев О.П., 2009. Механизм и кинетика термического разложения 5-аминотетразола, *Кинетика и катализ* 50, с.653.
6. Park, J.W., Oh, S.Ch., Lee, H.P., Kim, H.T., Loo, K.O., 2000. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method, *Polymer Degradation and Stability* 67, p. 535.
7. Orfao, J.J.M., Antunes, F.J.A., and Figueiredo, J.L., 1999. Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials - Three Independent Reactions, *Fuel* 78, p. 349.