

УДК 614.841 691.11

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-285-299

А.А. Решетников¹, М.П. Красновских², К.Н. Рогожникова¹ (Гарпинич), И. Г. Мокрушин²¹ ООО «Омикрон»²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ПИРОЛИЗ ОБРАБОТАННОЙ ОГНЕЗАЩИТНЫМИ СОСТАВАМИ ДРЕВЕСИНЫ ПОГОНАЖНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Развитие инструментальных методов анализа открывает новые возможности исследования древесины и процессов пиролиза при воздействии на нее высоких температур. Проведено исследование термического поведения необработанной и обработанной огнезащитными составами древесины разных пород с помощью синхронного термического анализа в инертной и окислительной атмосферах. Рассчитаны кажущиеся энергии активации разложения образцов и скорость тепловыделения. Получено представление о действии исследованных антипиреновых составов. Коксовые остатки после пиролиза исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа. Обнаружено, что структура поверхности коксового остатка точно повторяет рисунок биологических макроструктур древесины и является уникальной для каждой породы. Элементы, входящие в состав пропиток, остаются при этом на поверхности древесины.

Ключевые слова: синхронный термический анализ; антипирены; древесина; пиролиз; горение; сканирующая электронная микроскопия

А.А. Reshetnikov¹, М.П. Krasnovskikh², К.Н. Rogozhnikova¹ (Garpinich), I. G. Mokrushin²¹ LLC «Omicron»² Perm State University, Perm, Russia

PYROLYSIS OF PROCESSED BY FIRE-PROTECTIVE COMPOSITIONS OF WOOD OF FURNITURE PRODUCTS

New opportunities are opening up today to study the nature and mechanisms of processes occurring in wood when exposed to temperatures. The study of the thermal behavior of untreated and treated with fire retardant compounds of wood of different species using synchronous thermal analysis in an inert and oxidizing atmosphere. The apparent activation energies of decomposition of the samples and the rate of heat release are calculated. An idea of the effect of the studied flame retardant compounds is obtained. Coke residues after pyrolysis were examined using a scanning electron microscope. It was found that the surface structure of the coke residue accurately repeats the pattern of biological macrostructures of wood and is unique for each species, and the elements that make up the impregnation remain on the wood surface.

Keywords: synchronous thermal analysis; flame retardants; wood; pyrolysis; combustion; scanning electron microscopy

Введение

Древесина – это прочный волокнистый материал, в основном состоящий из целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и ряда низкомолекулярных составляющих.

Общеизвестно, что дерево – горючий материал, однако человек, как и сотни лет назад, использует древесину в строительстве благодаря ее доступности, эстетичности, экологичности, высокой прочности, малой теплопроводности и плотности. Несмотря на бурное развитие огнезащитной химии, во время пожаров деревянных конструкций все еще гибнут люди. Проблема огнезащиты требует современного комплексного подхода к разработке методик изучения горения древесины и факторов, влияющих на процессы, протекающие при пиролизе.

Температура, до которой нужно нагреть древесину, чтобы она загорелась – температура самовоспламенения – составляет около 300°C. В интервале температур 250–300°C происходит пиролиз древесины и вспышка горючих продуктов. Горючесть древесины обычно снижают за счет использования антипиренов и огнезащитных пропиток, работающих по различным механизмам в данном диапазоне температур.

Большое значение с развитием инструментальных методов анализа приобретает исследование сущности и механизмов процессов, происходящих в древесине при воздействии на нее температур, чему посвящено немало работ [1–12]. Использование безопасных и экологичных слабогорючих материалов является основной задачей современного строительства, а разработка надежных методов оценки по-

жарной опасности – наиболее *актуальной* задачей прикладных наук, включая химические.

В настоящее время для огнезащиты натуральной древесины популярны такие способы, как поверхностная и глубокая пропитка специальными составами, содержащими антипирены, а также нанесение огнезащитных покрытий. *Целью данной работы* является исследование термического поведения необработанной и обработанной огнезащитными составами древесины.

К числу веществ, часто используемых в рецептурах огнезащитных пропиточных составов, следует отнести различные производные фосфорной и фосфоновых кислот: моно- и диаммонийфосфаты или их смеси (аммофос), мочевино-, меламино- и амидофосфаты, амидометилфосфонаты. Борная кислота, тетрабораты аммония и натрия, аммонийные соли серной и соляной кислот, хлориды щелочно-земельных металлов и металлов переменной валентности, карбонаты натрия и калия – это далеко не полный перечень неорганических веществ, используемых в виде компонентов пропиточных огнезащитных составов для древесины [13, 14], см. рис.1.

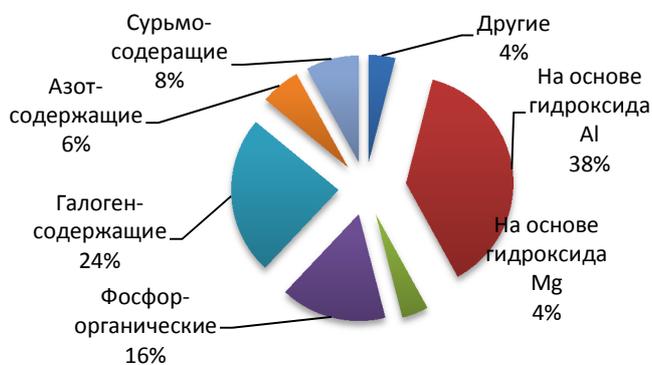
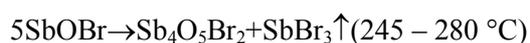


Рис. 1. Соотношение основных антипиренов, предлагаемых на Мировом рынке

Большинство галогенсодержащих соединений являются ингибиторами горения. Действие *галогенсодержащих антипиренов*, в основном, происходит в предпламенной и поверхностной зонах, и в меньшей степени – в зоне пиролиза. Их эффективность возрастает в ряду $F < Cl < Br < I$. В основном применяются хлор- и бромсодержащие соединения, поскольку они обеспечивают наилучшее соотношение цена/качество. Фтор- и иодсодержащие соединения не применяются в качестве антипиренов, поскольку соединения фтора малоэффективны, а соединения иода обладают низкой термостабильностью при переработке [15].

В основном галогенсодержащие антипирены применяются в виде синергических смесей с оксидами сурьмы. Сам оксид сурьмы не задерживает горения, так как имеет высокую температуру плавления. Но в смеси с галогенсодержащими антипиренами образует галогениды и оксигалогениды сурьмы, которые при температуре воспламенения, находясь в газообразном состоянии, разбавляют горючие газы. Галогениды и оксигалогениды действуют как поглотители радикалов OH^* аналогично действию HCl и HBr . Ниже приведен примерный механизм реакций:



Древесина, обработанная *фосфор-, азот-, сурьмо-, висмутсодержащими антипиренами*, которые представляют собой замедлители горения и содержат элементы 5-й группы периодической системы. Действие этих веществ

проявляется в твердой фазе, в которой они играют роль ингибиторов термоокисления и катализаторов коксообразования. Как ингибиторы горения в предпламенной зоне рассматриваемые вещества проявляют себя слабо. Фосфор- и азотсодержащие вещества можно отнести к основным замедлителям горения, а сурьмо-, мышьяк-, висмут-, и ванадийсодержащие вещества – к веществам с синергетическим действием. [3]

Замедлители горения, содержащие бор, алюминий, кремний, металлоактивные группировки способствуют снижению горючести материалов за счет плавления введенных замедлителей горения с последующим их разрушением и выделением негорючих газов или паров, из-за чего с поверхности химических частиц не происходит прогрева материала до высоких температур.

В последнее время все чаще стали использоваться гидроксиды в качестве антипиренов, что обусловлено давлением экологических организаций, обеспокоенных влиянием галогенсодержащих соединений на окружающую среду, а также низкой себестоимостью.

Экспериментальная часть

Материал для исследования – тонкая струганая доска: «вагонка» класса «А» (ГОСТ 8242-88, влажность 8–12 %) из ели, лиственницы, липы и сосны – предоставлены лесоперерабатывающим предприятием «Омикрон» г. Пермь. Образцы древесины из одной ботанико-географической зоны Пермского края – диски диаметром 5 мм, высотой 1 мм – вырезались со струганой поверхности до и после обработки огнезащитными составами.

Далее все образцы были обработаны промышленно выпускаемыми огнезащитными со-

ставами (Состав 1 и Состав 2) в соответствии с приложенной инструкцией: два слоя «мокрый по сухому» и пять слоев «мокрый по мокрому» соответственно.

Термическое поведение образцов анализировалось на приборе синхронного термического анализа (одновременная фиксация кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)) Netsch STA449 F1 Jupiter совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aëolos. Анализ необработанных образцов и обработанных двумя составами (Состав 1 и Состав 2) проводился в двух газовых средах: в атмосфере газообразного аргона высшего сорта (Ar 40 мл/мин, ГОСТ 10157-2016) и в окислительной атмосфере (воздух 60 мл/мин + Ar 20 мл/мин) при скоростях нагрева 5, 10, 20 К/мин, температурные границы экспериментов 45–1000°C, вакуумирование печи с образцом перед анализом проводилось при необходимости, материал тигля – платина, выполнялась калибровка по реперным веществам, коррекция базовой линии по

методике, поставляемой с прибором. Образцы располагали волокнами параллельно тепловому потоку, струганой стороной – на дно тигля. Анализ обработанной пропитками древесины проводился по той же схеме, что и в случае с необработанной древесиной. Образцы располагали волокнами параллельно тепловому потоку, обработанной стороной – на дно тигля.

Ввиду отсутствия точного состава на этикетке, представляло интерес выяснить примерный состав. Для этого мы провели атомно-эмиссионный анализ результаты которого приведены в табл. 1. Спектры регистрировали на дифракционном спектрографе ДФС-458 (генератор УГЭ-4) с использованием фотоэлектрического анализатора спектров ФЭП-454. Электроды графитовые из спектрально-чистого угля «SV-104» (Чехия). Контролировалось наличие 37 элементов: As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn, Ti, Ca, Mg, Al, Si, Fe, K, Na, P, Mo, Bi, Ba, Sn, Sr, Li, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Au, Ag, Re.

Таблица 1

Результаты атомно-эмиссионного анализа промышленных пропиток
(>> – содержится очень много, > – содержится много, + – присутствует, сл – следы)

Проба	B	Na	Mg	Ca	Si	Fe	Al	Cu	Mn
Состав 1	>>	>	>	+	сл	сл	сл	сл	сл
Состав 2	+	>	>	+	+	сл	+	сл	сл

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о предполагаемом качественном составе пропиток. Состав 1: тетраборат натрия, гидроксид магния, карбонат кальция. Состав 2:

тетраборат натрия, гидроксид магния, гидроксид алюминия, карбонат кальция, диоксид кремния.

Исследование пиролиза и горения древесины

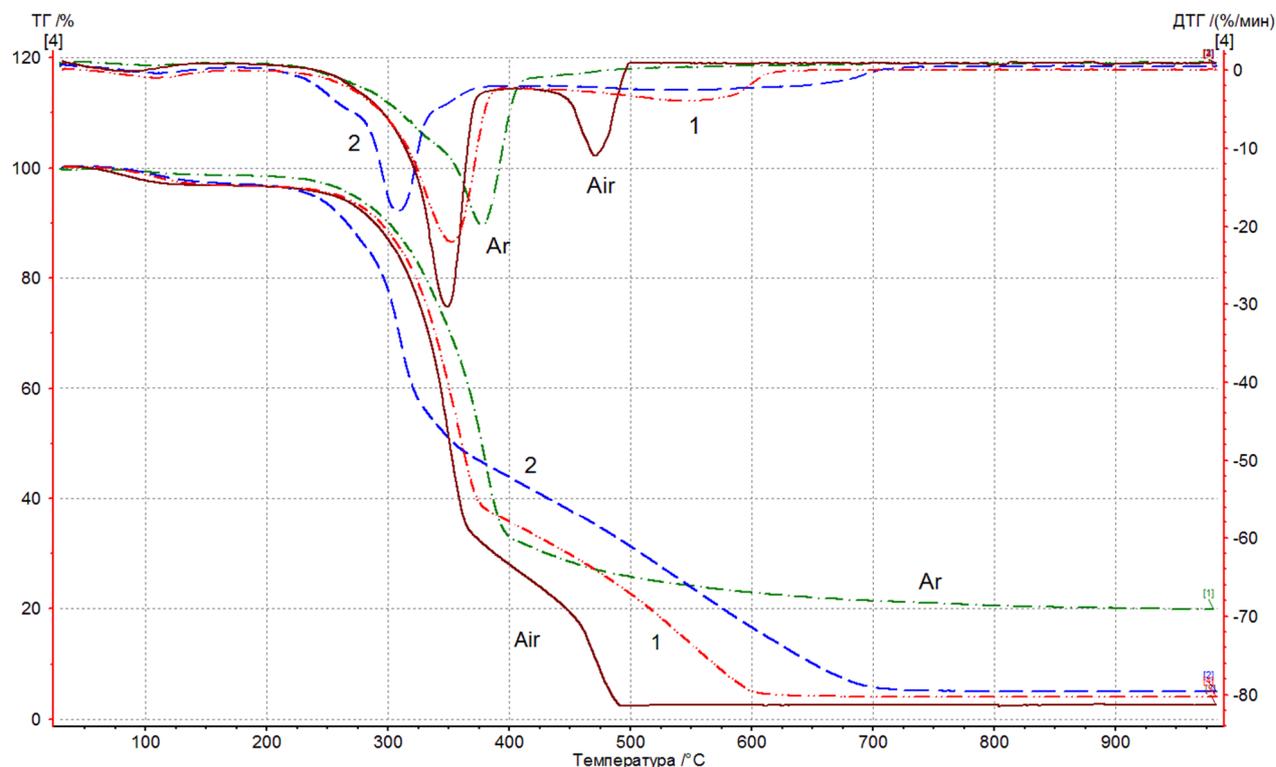


Рис. 2. Термограммы образцов из необработанной сосны в инертной (Ar), окислительной (Air) атмосферах и обработанной составами (1) и (2) в окислительной атмосфере

На термогравиметрических кривых (ТГ/ДТГ) четко выделяются четыре температурных диапазона, три диапазона – с изменяющейся скоростью потери массы (с максимумом, или точкой перегиба, на кривой ДТГ) и один – с относительно малой постоянной скоростью убыли массы. В этом заключается сходство термических изменений древесины всех исследованных пород.

Процесс неокислительного пиролиза древесины можно разделить на четыре стадии, что совпадает с литературными данными [16, 17]:

1. Стадия сушки древесины. Происходит до нагревания примерно 120–150°C. На этой стадии из дерева удаляется находящаяся в нем влага. Другие летучие продукты почти не образуются, химический состав древесины не изменяется.

2. Начальная стадия распада древесины. Протекает в интервале температур от 120–150°C до 295–345°C. На этой стадии изменяется элементный и химический состав древесины, выделяются реакция вода, оксиды углерода, метанол, формальдегид, оксид серы (IV), зафиксированные масс-спектрометрически.

Обе стадии эндотермичны и идут только при подводе теплоты.

3. Основная стадия пиролиза. Происходит бурный распад древесины с выделением тепла и образованием основной массы продуктов разложения (экзотермический процесс). Начинается при 295–345°C и заканчивается при 365–420 °C.

4. Стадия прокалики угля. Происходит до 540 °С. При этом выделяются газы. Также проходит только при подходе теплоты.

При обработке кривых, полученных в результате анализа образцов в окислительной атмосфере, также можно выделить четыре температурных интервала.

1. На первом этапе выделяется физически адсорбированная влага и удаление легколетучих компонентов. Интервал температур от 30–33°С до 165–195°С.

2. Для второго этапа характерно быстрое увеличение скорости убыли массы в интервале температур от 165–195°С до 275–315°С, обусловленное термическим разложением полиоз.

3. Третий этап связан с развитием термодеструкции целлюлозы и лигнина в температурном интервале от 275–315°С до 354–416°С.

4. Последний этап в температурном диапазоне от 354–416°С до 465–650°С. На этом этапе заканчивается термодеструкция лигнина и происходит сгорание образовавшегося в процессе термического разложения древесины угля.

Данные об изменениях массы необработанной древесины представлены в табл. 2. Различия касаются ширины и положения температурных интервалов, энергии активации термического разложения древесного вещества в соответствующих диапазонах температуры, значений изменения массы и скорости потери массы (ДТГ) и т. п.



Рис. 3. Средняя остаточная масса образцов

Основными причинами, определяющими различные показатели термодеструкции древесины разных пород в окислительной и инертной средах, являются ее химический состав и характер взаимодействия компонентов древесинного вещества. Антипирены действуют в

трех направлениях, чтобы приостановить процесс горения: прерывают стадию горения огня; изолируют источник тепла от материала огнеупорным слоем, прерывая пиролиз; разбавляют горючие газы и понижают концентрацию кислорода в зоне пламени.

Результаты термического анализа образцов в инертной и окислительной атмосферах

Порода / Атмосфера Скорость	Температурный интервал, °С				Остаточн. масса, %	
	Потеря массы, %				Приборная	Гравиметрическая
	1	2	3	4		
Ель / Инерт. 5К/мин	$\frac{30 - 131}{1.3}$	$\frac{131 - 298}{14.0}$	$\frac{298 - 376}{49.0}$	$\frac{376 - 469}{6.7}$	20.3	17.1
Ель / Окисл. 5К/мин	$\frac{31 - 169}{2.4}$	$\frac{169 - 297}{15.5}$	$\frac{297 - 365}{44.0}$	$\frac{365 - 502}{34.8}$	3.1	0.2
Лиственница / Инерт. 5К/мин	$\frac{30.3 - 142}{0.4}$	$\frac{142 - 298}{15.0}$	$\frac{298 - 369}{43.0}$	$\frac{369 - 483}{8.5}$	25.7	20.9
Лиственница / Окисл. 5К/мин	$\frac{32 - 167}{2.2}$	$\frac{167 - 269}{10.6}$	$\frac{269 - 354}{47.9}$	$\frac{354 - 465}{34.2}$	4.6	0.2
Липа / Инерт. 5К/мин	$\frac{30.3 - 120}{1.0}$	$\frac{120 - 305}{19.4}$	$\frac{305 - 388}{50.2}$	$\frac{388 - 493}{7.1}$	17.0	-
Липа / Окисл. 5К/мин	$\frac{31 - 170}{1.7}$	$\frac{170 - 289}{20.2}$	$\frac{289 - 383}{47.00}$	$\frac{383 - 512}{27.9}$	2.9	0.1
Сосна / Инерт. 5К/мин	$\frac{30 - 127}{0.8}$	$\frac{127 - 323}{24.8}$	$\frac{323 - 383}{40.9}$	$\frac{383 - 492}{6.3}$	18.2	15.2
Сосна / Окисл. 5К/мин	$\frac{30 - 177}{2.6}$	$\frac{177 - 294}{14.9}$	$\frac{294 - 366}{43.3}$	$\frac{366 - 523}{36.2}$	3.0	0.0
Ель / Инерт. 10К/мин.	$\frac{31 - 138}{0.9}$	$\frac{138 - 313}{14.7}$	$\frac{313 - 387}{46.9}$	$\frac{387 - 505}{7.9}$	24.5	19.5
Ель / Окисл. 10К/мин.	$\frac{32 - 188}{3.2}$	$\frac{188 - 301}{12.1}$	$\frac{301 - 406}{53.2}$	$\frac{406 - 556}{30.2}$	0.9	0.2
Лиственница / Инерт. 10К/мин.	$\frac{30.3 - 177}{1.4}$	$\frac{177 - 300}{12.0}$	$\frac{300 - 384}{45.0}$	$\frac{384 - 495}{8.3}$	27.1	23.8
Лиственница / Окисл. 10К/мин.	$\frac{32 - 172}{2.6}$	$\frac{172 - 284}{11.9}$	$\frac{284 - 366}{44.0}$	$\frac{366 - 563}{39.2}$	0.9	1.7
Липа / Инерт. 10К/мин.	$\frac{29.7 - 167}{1.5}$	$\frac{167 - 309}{18.3}$	$\frac{309 - 393}{47.5}$	$\frac{393 - 519}{8.8}$	19.9	18.1
Липа / Окисл. 10К/мин.	$\frac{31 - 166}{2.1}$	$\frac{166 - 300}{20.4}$	$\frac{300 - 406}{48.2}$	$\frac{406 - 549}{27.2}$	1.8	0.6
Сосна / Инерт. 10К/мин.	$\frac{30 - 185}{2.6}$	$\frac{185 - 331}{21.3}$	$\frac{331 - 404}{41.9}$	$\frac{404 - 509}{6.8}$	22.4	20.1
Сосна / Окисл. 10К/мин.	$\frac{31 - 179}{2.8}$	$\frac{179 - 314}{18.5}$	$\frac{314 - 377}{40.3}$	$\frac{377 - 616}{35.9}$	2.4	0.3
Ель / Инерт. 20К/мин.	$\frac{30.5 - 165}{1.5}$	$\frac{165 - 321}{15.0}$	$\frac{321 - 409}{48.7}$	$\frac{409 - 533}{7.2}$	22.7	19.9
Ель / Окисл. 20К/мин.	$\frac{32.7 - 195}{2.1}$	$\frac{195 - 313}{13.1}$	$\frac{313 - 410}{51.1}$	$\frac{410 - 605}{30.0}$	3.6	0.3
Лиственница / Инерт. 20К/мин.	$\frac{31 - 166}{1.4}$	$\frac{166 - 305}{10.4}$	$\frac{305 - 397}{48.4}$	$\frac{397 - 506}{7.9}$	25.8	23.3
Лиственница / Окисл.	$\frac{32 - 186}{2.1}$	$\frac{186 - 293}{11.5}$	$\frac{293 - 385}{45.9}$	$\frac{385 - 648}{36.8}$	3.5	0.4
Липа / Инерт. 20К/мин.	$\frac{31 - 149}{1.1}$	$\frac{149 - 322}{20.0}$	$\frac{322 - 411}{50.8}$	$\frac{411 - 511}{6.0}$	17.9	15.3
Липа / Окисл. 20К/мин.	$\frac{32.4 - 174}{1.8}$	$\frac{174 - 310}{20.2}$	$\frac{310 - 416}{48.5}$	$\frac{416 - 614}{27.1}$	2.3	0.0
Сосна / Инерт. 20К/мин.	$\frac{29.9 - 160}{1.3}$	$\frac{160 - 341}{23.5}$	$\frac{341 - 419}{44.2}$	$\frac{419 - 517}{6.0}$	19.8	16.7
Сосна / Окисл. 20К/мин.	$\frac{32 - 181}{2.1}$	$\frac{181 - 313}{14.3}$	$\frac{313 - 404}{49.2}$	$\frac{404 - 629}{30.6}$	3.8	0.2

Также нами были рассчитаны энергии активации для необработанной древесины в инертной и воздушной атмосферах. Расчет ка-

жущейся энергии активации проводился по методу Пилояна [18]. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Найденные энергии активации стадии пиролиза (№2) образцов древесины в инертной и воздушной атмосферах

Порода	E_a , кДж/(моль×К), в инертной атмосфере	E_a , кДж/(моль×К), в окислительной атмосфере
Ель / Без обработки	86,3	95,5
Лиственница / Без обработки	85,7	100,5
Липа / Без обработки	62,9	81,0
Сосна / Без обработки	74,5	89,9
Ель / Состав 1	72,2	98,8
Ель / Состав 2	86,1	–
Лиственница / Состав 1	81,6	82,4
Лиственница / Состав 1	–	–
Липа / Состав 1	58,3	73,5
Липа / Состав 2	–	–
Сосна / Состав 1	83	88,5
Сосна / Состав 2	95,3	96,8

Таблица 4

Стадии термического разложения древесины, обработанной Составом 1 в атмосфере аргона: температурные интервалы и соответствующие им потери массы при нагревании образца со скоростью 20К /мин

Порода	Температурный интервал, °С				Остаточная масса, %	
	Потеря массы, %				Прибор	Гравиметрическая
Ель	$\frac{31 - 183}{2.1}$	$\frac{183 - 315}{13.8}$	$\frac{315 - 417}{42.7}$	$\frac{417 - 565}{7.4}$	28.8	25.3
Лиственница	$\frac{32 - 188}{1.5}$	$\frac{188 - 310}{11.8}$	$\frac{310 - 405}{42.9}$	$\frac{405 - 560}{8.8}$	28.7	26.1
Липа	$\frac{31 - 178}{2.1}$	$\frac{178 - 314}{13.5}$	$\frac{314 - 417}{43.7}$	$\frac{417 - 576}{8.8}$	27.8	25.0
Сосна	$\frac{30.8 - 184}{1.7}$	$\frac{184 - 312}{11.6}$	$\frac{312 - 413}{48.2}$	$\frac{413 - 538}{7.4}$	26.2	21.6

Таблица 5

Стадии термического разложения древесины, обработанной Составом 1 в воздушной атмосфере: температурные интервалы и соответствующие им потери массы при нагревании образца со скоростью 20К/мин

Порода	Температурный интервал, °С				Остаточная масса, %	
	Потеря массы, %				Прибор	Гравиметрическая
Ель	$\frac{31.3 - 191}{3.2}$	$\frac{191 - 312}{12.7}$	$\frac{312 - 397}{45.6}$	$\frac{397 - 616}{32.4}$	4.7	1.7
Лиственница	$\frac{31.9 - 182}{4.1}$	$\frac{182 - 274}{4.7}$	$\frac{274 - 381}{47.7}$	$\frac{381 - 549}{31.4}$	7.5	3.9
Липа	$\frac{32 - 186}{2.9}$	$\frac{186 - 307}{15.2}$	$\frac{307 - 401}{45.2}$	$\frac{401 - 654}{29.4}$	5.9	2.9
Сосна	$\frac{31.5 - 183}{3.2}$	$\frac{183 - 307}{10.4}$	$\frac{307 - 400}{50.7}$	$\frac{400 - 629}{31.4}$	4.1	0.5

Таблица 6

Стадии термического разложения древесины, обработанной Составом 2 в воздушной и инертной атмосферах: температурные интервалы и соответствующие им потери массы при нагревании образца со скоростью 20°С/мин.

Образец	Температурный интервал, °С					Остаточная масса, %	
	Потеря массы, %					Прибор	Гравиметрическая
Сосна (Ar)	$\frac{31.1 - 180}{2.3}$	$\frac{180 - 288}{12.2}$	$\frac{288 - 335}{15.1}$	$\frac{335 - 423}{29.3}$	$\frac{423 - 543}{6.4}$	28.9	25.9
Сосна закрытый тигель (Air)	$\frac{30.5 - 180}{2.9}$	$\frac{180 - 270}{8.1}$	$\frac{270 - 345}{36.8}$	$\frac{345 - 413}{9.9}$	$\frac{413 - 745}{37.1}$	5.0	1.2
Ель с крышкой (Air)	$\frac{30.4 - 182}{2.4}$	$\frac{182 - 264}{3.0}$	$\frac{264 - 388}{51.8}$	$\frac{388 - 694}{38.5}$	–	4.3	0.7

Также нами были рассчитаны энергии активации для изученной древесины. Информация о них представлена в табл. 7.

Кажущиеся энергии активации обработанной древесины в инертной и воздушной атмосферах при нагревании образца со скоростью 20К/мин

Порода в инертной атмосфере	E_a , кДж/(моль·К)	Порода в воздушной атмосфере	E_a , кДж/(моль·К)
Ель / Состав 1	72.2	Ель / Состав 1	98.8
Ель / Состав 2	86.1	–	–
Лиственница / Состав 1	81.6	Лиственница / Состав 1	82.4
Лиственница / Состав 2	–	Лиственница / Состав 2	–
Липа / Состав 1	58.3	Липа / Состав 1	73.5
Липа / Состав 2	–	Липа / Состав 2	–
Сосна / Состав 1	83.0	Сосна / Состав 1	88.5
Сосна / Состав 2	95.3	Сосна / Состав 2	96.8

В результате масс-спектрометрических исследований были определены линии, характерные для следующих веществ: H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , CH_2O , CH_3OH . У образцов, обработанных Составом 2, кроме уже указанных можно заметить также линию, характерную для SO_2 .

Найденные скорости тепловыделения при окислении необработанной и обработанной сосны приведены в табл. 8. Эксперимент проводился в закрытых и открытых тиглях с целью определения влияния доступности кислорода для окисления.

Таблица 8

Найденные скорости тепловыделения для древесины сосны при нагревании образца со скоростью 20К/мин

Образец	СТВ, Дж/(г·мин)
Сосна необработанная (закрытый тигель)	495
Сосна необработанная(открытый тигель)	738
Сосна обработанная Составом 1 (закрытый тигель)	372
Сосна обработанная Составом 1 (открытый тигель)	467
Сосна обработанная Составом 2 (закрытый тигель)	319
Сосна обработанная Составом 2 (открытый тигель)	448

После проведения синхронного термического анализа в инертной атмосфере в условиях эксперимента от каждого образца остается коксовый диск – результат пиролиза древесины без доступа кислорода. Такие остатки было

решено исследовать микроскопически на приборе Jeol JSM-6390LV с приставками для локального микроанализа: энергодисперсионным спектрометром (EDS) и волновым спектрометром (WDS) Oxford Instruments. Среди основ-

ных возможностей данного прибора стоит отметить возможность установления качественного и количественного состава исследуемой поверхности образца.

Обнаружено, что структура поверхности коксового остатка точно повторяет рисунок биологических макроструктур древесины и является уникальной для каждой породы. После пиролиза в описанных условиях размер образца изменяется вдоль волокон на 13–18%, поперек волокон на 33–41%.

На поверхности древесины, обработанной Составом 1, после пиролиза на поверхности остаются элементы: S, C, Ca, O, Na, Mg. После пропитки Составом 2 остаются элементы: S, C, Ca, O, Na, Mg, Al.

Заключение

Проведен последовательный анализ изменения термоаналитических характеристик при обработке древесины двумя борсодержащими огнезащитными составами. Рассмотрены основные закономерности пиролиза и термоокислительного разложения необработанной и огнезащищенной древесины. В результате анализа полученных данных выявлены характеристики процессов: величины коксового и зольного остатков, температуры разложения, величины тепловых эффектов, скорости потери массы и т.д. Таким образом, результаты, полученные при сравнении термограмм обработанной древесины и чистой, позволяют получить представление о возможных механизмах действия применяемых составов.

По результатам проведенной работы сформировались следующие выводы:

В ходе эксперимента было выявлено, что обе пропитки действуют на верхний слой образца.

Обнаружено, что температура начала разложения всех образцов и энергия активации стадии пиролиза в воздушной и инертной атмосферах лежит в интервале 210–230°C, что свидетельствует об идентичности состава. Разложение трех основных составляющих древесины (гемицеллюлоза, целлюлоза, лигнин) происходит параллельно, но с разными скоростями в широком диапазоне температур. Однако пик скорости разложения в воздушной атмосфере сдвигается в более низкотемпературную область (350°C против 370 °C), что говорит о протекании окислительных процессов.

Рассчитаны кажущиеся энергии активации разложения образцов. Установлено, что энергия активации стадии пиролиза обработанных и необработанных образцов лежит в близких интервалах, а огнезащитные добавки работают при более высоких температурах.

Рассчитана скорость тепловыделения для древесины, причем у обработанной древесины она значительно ниже, чем у необработанной. Таким образом, обе пропитки работают в процессе активного горения исследованных пород дерева.

Установлено, что структура поверхности коксового остатка точно повторяет рисунок биологических макроструктур древесины и является уникальной для каждой породы. Оценены линейные размеры таких макроструктур. В дальнейшем по данной микроструктуре можно идентифицировать породную принадлежность карбонизированной древесины, а также температуры, воздействиям которых она подверглась.

Установлено, что компоненты огнезащитной добавки остаются на поверхности карбонизированной древесины. Это свойство может использоваться при проведении экспертных исследований.

Библиографический список

1. *Кривцов Ю.В., Акинин Н.И., Максименко С.А., Мельников Н.О.* Исследование термического разложения огнезащищенной древесины // *Пожарная безопасность*. 2010. № 2. С. 85–88.
2. *Акинин Н.И., Мельников Н.О., Максименко С.А.* О термическом разложении защищенной от огня древесины // *Безопасность в техносфере*. 2013. № 5, Т. 2. С. 52–55.
3. *Коваленко А.А., Грязнов А.С., Бетеньков Ф.М.* Применение методов термического анализа для обнаружения переходов в древесине // *Сборник научных статей международной молодежной школы-семинара «Ломоносовские чтения на Алтае»*. Барнаул, 2013 С. 292–299.
4. *Принцева М.Ю., Чешко И.Д.* Термический анализ и инфракрасная спектроскопия газообразных продуктов термической деструкции в экспертном исследовании антипирированной древесины // *Пожарная безопасность*. 2014. № 3 С. 96–101.
5. *Воронцова А. А., Панев Н. М., Никифоров А. Л., и др.* Исследование огнезащитных свойств покрытий на строительных материалах из древесины спектральными и термическими методами анализа // *Сборник ст. конф. «Современные пожаробезопасные материалы и технологии»*. Иваново. 2017. С. 40–43
6. *Марьяндышев П. А., Чернов А. А., Попова Е. И., Любов В. К.* Исследование процесса термического разложения и горения углей, древесного топлива и гидролизного лигнина термическими методами анализа // *Химия твердого топлива*. 2016. № 3. С. 30–39. DOI: 10.7868/S0023117716030099.
7. *Акинин Н.И., Мельников Н.О., Максименко С.А.* Вопросы снижения пожарной опасности древесины // *Вектор науки ТГУ*. 2013. № 3. С. 28–31.
8. *Марьяндышев П. А., Чернов А. А., Любов В. К.* Анализ термогравиметрических данных различных видов древесины // *Химия твердого топлива*. 2015. № 2. С. 59–64.
9. *Тюткова Е. А., Шапченкова О. А., Лоскутов С. Р.* Термический анализ древесины лиственницы (*larix gmelinii* (rupr.) pupr.) // *Химия растительного сырья*. 2017. № 2. С. 89–100/ DOI: <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2017021389>.
10. *Кошелева О.Э., Логвиненко В.А.* Термический анализ древесины. Ч I. // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2016. № 2. С. 98–103.
11. *Кошелева О.Э., Логвиненко В.А.* Термический анализ древесины. Ч II. // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2016. № 3. С. 95–99.
12. *Альменбаев М.М., Анохин Е.А., Макишев Ж.К., Полищук Е.Ю., Сивенков А.Б.* Термический анализ древесины различного срока эксплуатации с огнезащитными составами // *Технологии техносферной безопасности*. 2016. № 3. С. 22–32.
13. *Казьяхметова Д.Т., Хасанова Г.Ш., Тарахно Е.В.* Ингибиторы горения целлюлозосодер-

жащих материалов // Проблемы пожарной безопасности. 2014. № 36. С. 92–93.

14. Леонова Д.И. Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2008. №3(13). С.119.

15. Гликиштерн М.В. Антипирены // Полимерные материалы. 2003. № 4. С. 21–23.

16. Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Анискина А. А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири // Сибирский лесной журнал. 2015. № 6. С. 17–30. DOI: 10.15372/SJFS20150602.

17. Sebio-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío Saaverda J. Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Vol. 109, N. 3. P. 1163–1167.

18. Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. 232 с.

References

1. Krivtsov Yu.V., Akinin N.I., Maksimenko S.A., Melnikov N.O. (2010), «Investigation of the thermal decomposition of fireproof wood», *Fire Safety*. No. 2. pp. 85–88. (In Russ.).
2. Akinin N.I., Melnikov N.O., Maksimenko S.A. (2013), «On the thermal decomposition of fire-protected wood», *Safety in the technosphere*. Vol. 2, no. 5. pp. 52-55. (In Russ.).
3. Kovalenko A.A., Gryaznov A.S., Betenkov F.M. (2013), «The use of thermal analysis methods for detecting transitions in wood», *Proc. of the international youth school-seminar "Lomonosov readings in Altai"*, Barnaul, 2013 pp. 292-299. (In Russ.).

4. Princesseva M.Yu., Cheshko I.D. (2014), «Thermal analysis and infrared spectroscopy of gaseous products of thermal degradation in an expert study of fire-retardant wood», *Fire Safety*. No. 3. pp. 96-101. (In Russ.).

5. Vorontsova A. A., Panev N. M., Nikiforov A. L., Petrov A. V., Aleksandrov A. A., Esatov O. A. «Investigation of the fire-retardant properties of coatings on building materials from wood by spectral and thermal methods analysis», *Proc. of of the conference "Modern fire-proof materials and technologies"*, Ivanovo 2017. pp. 40-43. (In Russ.).

6. Maryandyshev P. A., Chernov A. A., Popova E. I., Lyubov V. K. (2016), «Investigation of the process of thermal decomposition and combustion of coal, wood fuel and hydrolysis lignin by thermal analysis methods», *Chemistry of solid fuel*. No. 3. pp. 30–39. DOI: 10.7868 / S0023117716030099.

7. Akinin N.I., Melnikov N.O., Maksimenko S.A. (2013) «Issues of reducing the fire hazard of wood», *TSU Science Vector*. No. 3 pp. 28-31. (In Russ.).

8. Maryandyshev P. A., Chernov A. A., Lyubov V. K. (2015), «Analysis of thermogravimetric data of various types of wood», *Chemistry of solid fuels*. No. 2, pp. 59–64. (In Russ.).

9. Tyutkova E. A., Shapchenkova O. A., Loskutov S. R. (2017), «Thermal analysis of larch wood (*Larix gmelinii* (rupr.) Pupr.)», *Chemistry of plant raw materials*. No. 2. pp. 89-100. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017021389>

10. Kosheleva O.E., Logvinenko V.A. (2016), «Thermal analysis of wood Part I», *News of higher educational institutions. Building*. No. 2. pp. 98-103. (In Russ.).

11. Kosheleva O.E., Logvinenko V.A. (2016), «Thermal analysis of wood Part II», *News of higher educational institutions. Building*. No. 3. pp. 95-99. (In Russ.).
12. Almenbaev M.M., Anokhin E.A., Makishev Zh.K., Polishchuk E.Yu., Sivenkov A.B. (2016), «Thermal analysis of wood of various periods of operation with flame retardants», *Technosphere safety technologies*. No. 3. pp. 22-32. (In Russ.).
13. Kazyakhmetova D.T., Khasanova G.Sh., Tarahno E.V. (2014), «Inhibitors of the burning of cellulose-containing materials», *Problems of fire safety*. No. 36. pp. 92–93. (In Russ.).
14. Leonova D.I. (2018), «A comparative analysis of the toxicity of the main groups of flame retardants», *Actual problems of transport medicine*. No 3 (13). pp.119. (In Russ.).
15. Glikshtern M.V. (2003), «Fire retardants», *Polymer materials*. No. 4. pp. 21-23. (In Russ.).
16. Loskutov S. R., Shapchenkova O. A., Aniskina A. A. (2015), «Thermal analysis of wood of the main forest-forming species of Middle Siberia», *Siberian Forest Journal*. No. 6. pp. 17-30. DOI: 10.15372 / SJFS20150602. (In Russ.).
17. Sebio-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío Saaverda J. Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 109. N. 3. P. 1163–1167.
18. Pilojan G.O. Vvedenie v teoriyu termicheskogo analiza (1964). Nauka. Moskva. (In Russ.)

Об авторах

Решетников Алексей Аркадьевич,
директор ООО «Омикрон»
614053, г. Пермь, ул. Восточный обход, д. 80

Красновских Марина Павловна,
ассистент кафедры неорганической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Мокрушин Иван Геннадьевич,
кандидат химических наук, старший преподава-
тель кафедры неорганической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Рогожникова Ксения Николаевна,
магистр кафедры неорганической химии, хими-
ческой технологии и техносферной безопасности,
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Reshetnikov Aleksey Arkadevich,
Director of Omicron LLC,
614053, Perm, 80 Vostochny obhod st.

Krasnovskikh Marina Pavlovna,
assistant Professor Department of inorganic chemis-
try,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Mokrushin Ivan Gennad'evich,
Ph.D., senior lecturer Department of inorganic chem-
istry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Rogozhnikova Kseniya Nikolaevna,
graduate student of the Department of Inorganic
Chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Информация для цитирования:

Решетников А.А., Красновских М.П., Рогожникова (Гарпинич) К.Н, Мокрушин И. Г.
Пиролиз обработанной огнезащитными составами древесины погонажных изделий // Вестник Перм-
ского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 3. С. 285–299. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-
285-299.

Reshetnikov A.A., Krasnovskikh M.P., Rogozhnikova (Garpinich) K.N, Mokrushin I. G. *Piroliz obrabotannoi ognezashchitnymi sostavami drevesiny pogonazhnykh izdelii* [Pyrolysis of processed by fire-protective compositions of wood of furniture products] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 285–299 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-285-299.