УДК 536.468

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ЛЕСНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ НА ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОЛИЗА И ОКИСЛЕНИЯ

С.С. Кропотова

Научный руководитель: д.ф.-м.н. П.А. Стрижак
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: SkralinovaS@yandex.ru

INFLUENCE OF PROPERTIES OF FOREST COMBUSTIBLE MATERIALS ON THERMOKINETIC CHARACTERISTICS OF PYROLYSIS AND OXIDATION

S.S. Kropotova

Scientific Supervisor: Phd. P.A. Strizhak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: <u>SkralinovaS@yandex.ru</u>

Abstract. Experimental studies of thermokinetic characteristics of pyrolysis and oxidation of forest combustible materials (pine needles), taking into account the influence of particle size $(60 - 140 \,\mu\text{m})$ and density $(206 - 955 \, \text{kg/m}^3)$ of forest fuel were made. According to the results of measurements, the activation energy of needles pyrolysis is within the range of $22.8 - 113.8 \, \text{kJ/mol}$, and that of oxidation corresponds to $134.7 - 211 \, \text{kJ/mol}$. The kinetic parameters obtained for needles in this work can be used to simulate the thermal decomposition of needles and its oxidation during the forest fires.

Введение. В связи с тем, что пиролиз является неотъемлемой составляющей процесса горения лесных материалов, целесообразным является его изучение с целью разработки математических моделей, необходимых для развития технологий подавления пламенного горения и тления [1, 2] при эффективной борьбе с пожарами. Цель настоящей работы — экспериментальное определение диапазонов значений основных термокинетических характеристик пиролиза и окисления типичных лесных горючих материалов и анализ их зависимостей от плотности навески и размеров частиц. В первом приближении целесообразно выполнить соответствующий анализ на примере хвои, так как этот вид ЛГМ принято считать наиболее пожароопасным.

Материалы и методы исследований. Для экспериментального определения термокинетических параметров хвои использовался синхронный термоанализатор «NETZSCH STA 449F3» (аналогично с опытами [3]). Подготовка образцов заключалась в предварительном измельчении компонентов на быстроходной роторной мельнице «Pulverisette 14». Размеры частиц составляли 60, 100, 150 мкм, насыпная плотность 206 кг/м³. Для исследования влияния плотности порошок ЛГМ спрессовывался под разным давлением (плотность составила 736 кг/м³ и 955 кг/м³). Абсолютная погрешность измерения плотности не превысила 1 %. Термический анализ проводился в следующих условиях: температура нагрева 27 — 997 °C со скоростью 10 °С/мин в среде аргона и кислорода с расходом газа 100 мл/мин.

Кинетические параметры пиролиза (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) вычислялись по методике [4].

Результаты. На рис. 1 представлены полученные термогравиметрические кривые в инертной среде для образцов хвои при варьировании размера частиц и плотности ЛГМ. Видно, что размер частиц влияет на скорость реакции. Заметны различия в значениях изменения массы и скорости потери массы. Пик скорости потери массы соответствует температуре T = 351 °C. На рис. 1 также видно, что скорость потери массы увеличивается с ростом размера частиц (такие же результаты получены в [3-5]). При этом ширина и положение температурных интервалов практически не отличается. На рис. 16 можно видеть смещение пика скорости потери массы в сторону более высоких температур при повышении плотности образца. Из рисунка также видно, что для плотностей 736 кг/м³ и 955 кг/м³ термогравиметрические кривые накладываются друг на друга и пик скорости потери массы совпадает, в то время как для плотности $206 \, \mathrm{kr/m}^3$ установлено достаточно резкое увеличение максимума скорости потери массы.

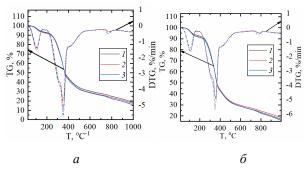


Рис. 1. Термогравиметрические кривые потери массы (TG) и скорости потери массы (DTG) в инертной среде при варьировании размера частиц (а) (1-60 мкм; 2-100 мкм; 3-140 мкм) и плотности таблетированного образца (б) $(1-206 \text{ кг/м}^3; 2-736 \text{ кг/м}^3; 3-955 \text{ кг/м}^3)$

Из таблицы 1 и 2 видно, что чем больше размер частиц, тем выше значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя k. Это, вероятно, может быть связано с тем, что при увеличении размера частиц интенсивность процесса их взаимодействия с окислителем (кислородом) снижается, что препятствует раннему началу разложения. Также видно (таблица 1,2), что при увеличении плотности образца от 206 кг/м³ до 955 кг/м³ энергия активации достаточно значительно уменьшается на первом и третьем участках. Установлено, что для первого участка энергия активации увеличена для частиц наименьшего размера. Можно предположить, что это связано с агломерацией частиц такого размера в данном диапазоне температур, что, в свою очередь, увеличивает энергию активации.

Таблица 1 Термокинетические характеристики пиролиза хвои в инертной среде

Варьирование размера частиц ЛГМ							
Размер частиц, мкм (плотность образца	E_1 , кДж/моль	k_1 , 1/c	E_2 , кДж/моль	k ₂ , 1/c	E_3 , кДж/моль	k ₃ , 1/c	
206 кг/м ³)	Участок 1 (450 – 540 °C)		Участок 2 (540 – 650 °C)		Участок 3 (650 – 900 °C)		
60	113,8	$8,12\cdot10^{10}$	82,93	4,12·10 ⁶	38,5	1,154·10	
100	107,1	$1,15\cdot10^{10}$	85,06	5,21·10 ⁶	44,22	$2,28\cdot10^{2}$	
140	108,3	$1,125\cdot10^{10}$	103	1,73·10 ⁸	50,08	$6,25\cdot10^2$	
Варьирование плотности таблетированного образца ЛГМ							
Плотность образца, $\kappa \Gamma / M^3$ (размер частиц	E_1 , кДж/моль	k_1 , 1/c	E_2 , кДж/моль	k ₂ , 1/c	E_3 , кДж/моль	k ₃ , 1/c	

около 140 мкм)						
206	108,3	$1,125\cdot10^{10}$	103	1,73·10 ⁸	50,08	$6,25\cdot10^2$
736	88,66	$1,18\cdot10^{8}$	106,7	$3,25\cdot10^{8}$	22,85	5,26
955	81,62	$9,5 \cdot 10^{7}$	98,49	$6,75\cdot10^{7}$	29,9	16,05

Таблица 2 Tермокинетические характеристики процесса окисления хвои (450 – 900 $^{\circ}$ C)

Варьирование размера частиц ЛГМ					
Размер частиц, мкм (плотность образца 206 кг/м^3)	E, кДж/моль	k, 1/c			
60	197,2	$1,02 \cdot 10^{13}$			
100	134,7	$6,26\cdot10^{8}$			
140	183,8	2,11·10 ⁸			
Варьирование плотности таблетированного образца ЛГМ					
Плотность образца, кг/м ³ (размер частиц около 140 мкм)	Е, кДж/моль	k, 1/c			
206	183,8	2,11·10 ⁸			
736	211	$2,14\cdot10^{14}$			
955	185,2	5,6·10 ¹²			

Заключение. Кинетические параметры, полученные для хвои в данной работе, могут быть использованы для моделирования термического разложения хвои и ее окисления при распространении лесных пожаров, а также при определении эффективных условий локализации и подавления этих процессов.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект 18-19-00056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cancellieri D., Leroy-Cancellieri V., Silvani X., Morandini F. New experimental diagnostics in combustion of forest fuels: Microscale appreciation for a macroscale approach // Natural Hazards and Earth System Sciences. – 2018. – V. 18., No. 7. – P. 1957–1968.
- 2. Bartoli P., Simeoni A., Biteau H., Torero J. L., Santoni P. A. Determination of the main parameters influencing forest fuel combustion dynamics // Fire Safety Journal. 2011. V. 46., No. 1-2. P. 27–33.
- 3. Жданова А.О., Кралинова С.С., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Теплофизические и термокинетические характеристики лесных горючих материалов // Инженерно-физический журнал. 2019. Т. 92., №5. С. 2395—2403.
- 4. Woo Park J., Cheon Oh S., Pyeong Lee H., Taik Kim H., Ok Yoo, K. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method // Polymer Degradation and Stability. 2000. V. 67., No. 3. P. 535–540.
- Chouchene A., Jeguirim M., Khiari B., Zagrouba F., and Trouvé G. Thermal Degradation of Olive Solid Waste: Influence of Particle Size and Oxygen Concentration // Resources Conservation and Recycling. – 2010. – V. 54., No. 5. – P. 271-277.