

DOI:

УДК 674.047

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДРЕВЕСИНЫ В СРЕДЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

кандидат технических наук, доцент **М. Г. Ермоchenkov**

Мытищинский филиал «Московского государственного технического университета имени Н.Э.Баумана»,
г. Мытищи, Российская Федерация

Термическое модифицирование древесины широко используется для улучшения ее свойств. Нагрев без доступа окислителя приводит к деструкции материала, которая вызывает изменение состава и структуры и как следствие свойств. В статье приведены результаты экспериментально-расчетных исследований кинетики термической деструкции различных пород древесины в гелиевой среде. Древесина рассматривается как многокомпонентный композиционный материал, состоящий из гемицеллюлозы, целлюлозы, лигнина и др. Термическая деструкция – это сложный многостадийный физико-химический процесс. Кинетические параметры термодеструкции определяются по результатам термогравиметрических экспериментов. Для проведения термогравиметрических исследований была разработана и изготовлена экспериментальная установка, позволяющая проводить исследования в среде инертного газа гелия. В качестве образцов использовалась стружка древесины различных пород. Начальная влажность стружки составляла 10 %. Стадии, соответствующие сушке, исключались из рассмотрения. Нагрев осуществлялся с постоянным темпом 5 К/мин. Проведены термогравиметрические исследования кинетики термической деструкции древесины березы и сосны. Результаты экспериментов обрабатывались с использованием модели многостадийной кинетики. Получены постадийные кинетические параметры. Представлены соответствующие графики и таблицы. Показано, что термическая деструкция древесины березы и сосны протекает в пять стадий. Проведено сравнение скорости термической деструкции древесины при нагреве в гелии и в вакууме. Показано, что в диапазоне температур, в котором протекают процессы термического модифицирования, скорость изменения массы древесины в вакууме и в гелиевой среде совпадают. Это позволяет сделать вывод о том, что кинетические параметры термической деструкции в вакууме могут применяться для расчета изменения массы древесины при нагреве в среде инертных газов.

Ключевые слова: термическая деструкция, термогравиметрические исследования, кинетические параметры, термически модифицированная древесина.

KINETICS OF THERMAL DEGRADATION OF WOOD IN INERT GASES

PhD in Engineering, Associate Professor **M. G. Ermochenkov**

Mytishchi Branch of Federal State Budget Education Institution of Higher Education «Bauman Moscow State Technical University», Mytishchi, Russian Federation

Abstract

Thermal modification of wood is widely used to improve the properties thereof. Heating without access of oxidant leads to degradation of the material, which causes a change in composition and structure and properties as a consequence. The article presents the results of experimental and computational studies of the kinetics of thermal degradation of various types of wood in a helium environment. Wood is considered as a multi-component composite material, consisting of hemicellulose, cellulose, lignin and other. Thermal destruction is a complex multistep physical and chemical process. Kinetic parameters of thermal degradation are determined by the results of thermogravimetric experiments. Experimental setup was designed and constructed for the thermogravimetric study, which allows you to conduct research in the inert helium gas. The samples were wood shavings of various breeds. Starting chips humidity was 10 %. Steps, corresponding drying, were excluded from consideration. Heating is carried out at a constant rate of 5 K/min. Thermogravimetric studies of the kinetics of thermal degradation of birch and pine are conducted. The experimental results were processed using a multistage kinetics model. Stepwise kinetic parameters are obtained. Appropriate graphs and tables are presented. It was shown that thermal decomposition of birch and pine wood proceeds in five stages. A comparison of the speed of thermal degradation of wood by heating in helium and vacuum is made. It is shown that the temperature range in which thermal modification processes flow, the rate of change in the timber weight and a vacuum in a helium environment coincide. This suggests that kinetic parameters of thermal degradation in vacuum can be applied to calculate the change in timber weight when heated in inert gas environment.

Keywords: thermal degradation, thermogravimetric studies, kinetic parameters, thermally modified wood.

Термическая обработка и, в частности, термическое модифицирование широко применяется для улучшения свойств древесины. Термическое модифицирование - это нагрев без доступа окислителя. Технологические процессы термического модифицирования древесины могут осуществляться как в вакууме, так и в среде инертных газов. Кинетика протекающих при этом процессов может существенно меняться с изменением параметров среды. Это означает, что кинетические параметры термической деструкции древесины в вакууме могут значительно отличаться от аналогичных параметров процессов, протекающих в средах с давлением, близким к нормальному.

При высокой температуре без доступа окислителя происходит термическая деструкция древесины. Степень модифицирования и, как следствие, свойства получаемого материала определяются степенью термической деструкции.

Древесина представляет собой композиционный материал, включающий гемицеллюлозу, целлюлозу, лигнин и другие компоненты. Разложение различных компонентов древесины происходит в разных диапазонах температур, что обуславливает многостадийность процесса термической деструкции. Стадии процесса термической деструкции можно рассматривать как параллельные, независимые реакции. Скорость протекания многостадийного процесса описывается уравнением [1, 2, 3, 10, 11, 12]:

$$\frac{d\omega_j}{d\tau} = \sum_{j=1}^m \omega_j^{n_j} A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (1)$$

где j – номер стадии;

m – число стадий;

A_j – частотный фактор j -й стадии, [с⁻¹];

E_j – энергия активации j -й стадии, [Дж/моль];

n_j – порядок реакции j -й стадии;

R – газовая постоянная, [Дж/(кг·К)];

T – температура, [К];

ω_j – безразмерная масса стадии.

То есть, скорость протекания физико-химических превращений в древесине определяется набором кинетических параметров A_j , E_j , ω_j , описывающих протекание отдельных стадий.

Кинетические параметры A , E и ω определяют по результатам термогравиметрических экспериментов [4, 5, 13, 14]. Метод обработки результатов экспериментальных исследований для получения постадийных кинетических параметров приведен в [2, 6, 7, 8]

При проведении экспериментов необходимо исключить горение и уменьшить влияние на результаты теплообмена в образце, поэтому исследования обычно проводят в вакуумных камерах. В [1, 6] приведены результаты исследования кинетики термической деструкции древесины березы и сосны в вакууме.

Технологические процессы термического модифицирования древесины осуществляются как в вакууме, так и в инертных газах, паровой среде, дымовых газах, при давлении среды, близком к нормальному. В этих условиях кинетика термической деструкции может отличаться от кинетики процессов в вакууме. Встает вопрос о возможности использования кинетических параметров, полученных в вакууме, для расчета термодеструкции, протекающей при нормальном давлении.

Была разработана и изготовлена экспериментальная установка для проведения термогравиметрических исследований кинетики термической деструкции материалов в гелии. Схема установки приведена на рис. 1. Установка состоит из корпуса 7, внутри которого расположены электронные весы Сартогосм СЕ153-С 10. Вывод информации с весов осуществляется на компьютер 14. На рабочей поверхности весов 9 установлен штатив 8. Вертикальная штанга штатива проходит через отверстие в верхней крышке корпуса. На верхний конец штанги надевают сетчатый тигель 3, в который загружают исследуемый материал. В дно тигля в центре впаивается трубка, заваренная сверху. С помощью этой трубки тигель надевают на верхний конец штанги штатива. Измерение температуры производится одновременно с измерением массы образца.

Температура измеряется в центре тигля в трубке с помощью хромель-копелиевой термопары 4. Показания термопары записываются с помощью регистрирующего прибора АРРА-109 (13).

Рабочим элементом весов являются пьезодатчики, поэтому рабочая поверхность электронных весов Сартогосм СЕ153-С при измерениях массы не

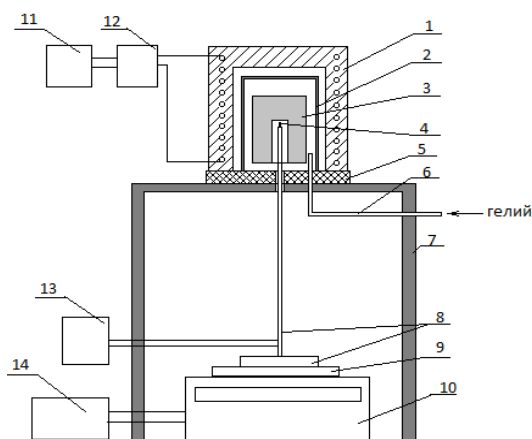


Рис. 1. Экспериментальная установка для термогравиметрических исследований в гелии

перемещается. Это делает возможным одновременное измерение температуры образца и его массы.

Верхняя крышка корпуса теплоизолирована керамическим материалом 5. Для выравнивания тепловых потоков от печи 1 к тиглю с образцом и создания среды с инертным газом тигель сверху накрыт медным защитным кожухом 2. Гелий подается под кожух с помощью патрубка 6. Напряжение на нагреватель печи подается от источника питания 12, управляемого регулятором 11. Нагрев осуществляется по линейному закону.

В ходе работы были проведены экспериментальные исследования кинетики термической деструкции древесины березы в гелии. Эксперименты проводились на древесной стружке. Начальная влажность древесины составляла 10 %. Стружка засыпалась в сетчатый тигель, масса навески составляла 500-1500 мг. Перед началом нагрева воздух из-под защитного

кожуха вытесняется гелием. Расход гелия выбирался из условия превышения скорости подачи инертного газа над скоростью диффузии кислорода через технологические отверстия и зазоры установки защитного кожуха на поверхность корпуса установки. Нагрев осуществлялся от комнатной температуры до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ с темпом нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

На рис. 2 приведен график изменения массы образца в термогравиметрическом эксперименте. Из графика следует, что на первом этапе нагрева происходит удаление из древесины влаги. Процесс сушки заканчивается при температурах $T=(110-120)\text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорость деструкции древесины заметно увеличивается при температурах выше $T > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для упрощения задачи и снижения возможных погрешностей, связанных с применяемыми расчетными методами, целесообразно при расчете кинетических параметров термической деструкции древесины исключить из рассмотрения процесс сушки.

Будем полагать, что начальная масса образца соответствует его массе после выхода влаги. На рис. 3 приведен график изменения по времени массы стружки древесины березы в тигле после исключения из рассмотрения процесса сушки.

После математической обработки результатов термогравиметрических экспериментов были получены кинетические параметры термической деструкции в гелии древесины березы и сосны. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Было проведено сравнение кинетики термической деструкции березы и сосны в гелии и в вакууме.

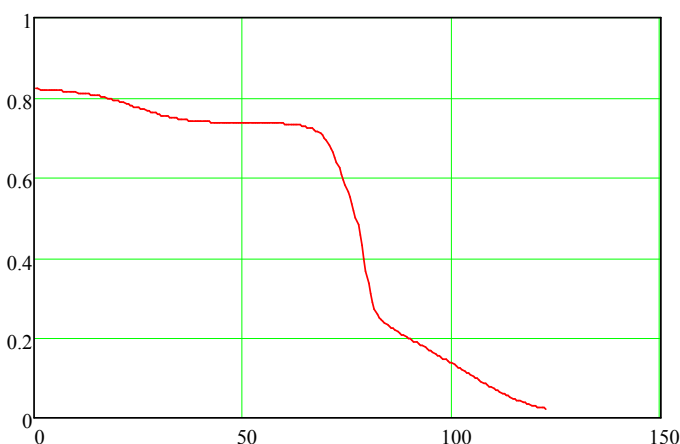


Рис. 2. График изменения массы образца в термогравиметрическом эксперименте

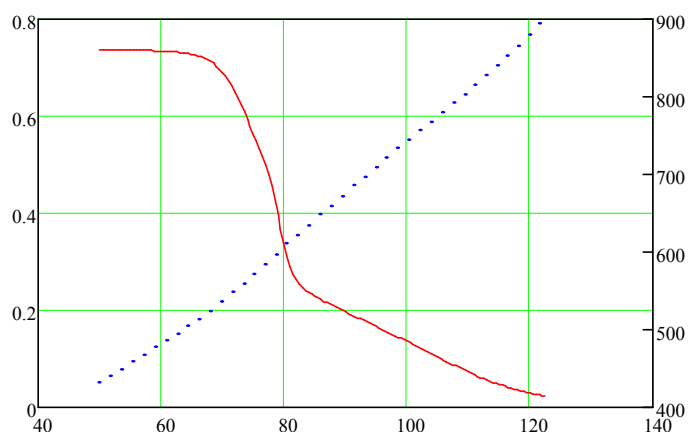


Рис. 3. Результаты термогравиметрического эксперимента

Таблица 1

Кинетические параметры термической деструкции древесины в гелии

Номер стадии	Начальная масса стадии, ω_0	Энергия активации, $\frac{E}{R}, K$	Частотный фактор, A, c^{-1}	Кинетические параметры		
				Начальная масса стадии, ω_0	Энергия активации, $\frac{E}{R}, K$	Частотный фактор, A, c^{-1}
		береза		сосна		
1	0,164	21274	$3,666 \cdot 10^{14}$	0,023	13941	$2,987 \cdot 10^9$
2	0,246	26006	$7,347 \cdot 10^{16}$	0,077	19460	$7,567 \cdot 10^{12}$
3	0,216	17997	$4,988 \cdot 10^{10}$	0,606	17991	$3,319 \cdot 10^{10}$
4	0,179	5823	10,448	0,134	8535	571
5	0,195	10049	500,765	0,160	11793	$3,005 \cdot 10^3$

На рис. 4 и 5 приведены графики изменения относительной массы образцов из древесины березы и сосны соответственно от температуры при нагреве в вакууме и в гелии. Из приведенных графиков следует, что при температурах до $\approx (300-320)^\circ C$ скорость изменения массы материала существенно не зависит от свойств среды, в которой происходит нагрев. Заметная разница скоростей изменения массы образцов наблю-

дается при температурах выше $350^\circ C$. Термическое модифицирование древесины происходит при температурах до $280^\circ C$. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при расчетах процессов термического модифицирования древесины допустимо использовать кинетические параметры, полученные как в вакууме, так и в гелии.

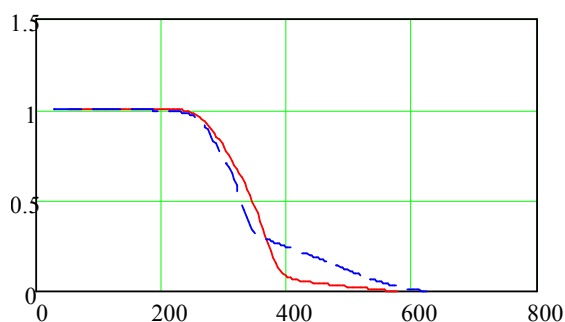


Рис. 4. Графики изменения относительной массы образца древесины березы по температуре при нагреве: — в вакууме; — — — в гелии

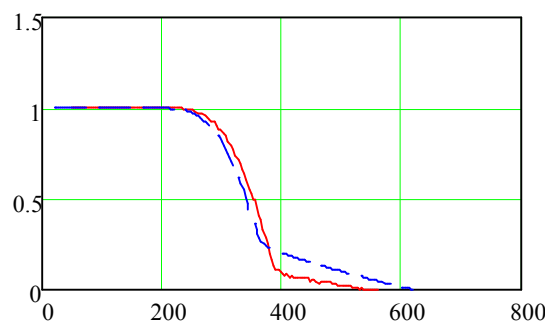


Рис. 5. Графики изменения относительной массы образца древесины сосны по температуре при нагреве: — в вакууме; — — — в гелии

Библиографический список

1. Ермоченков, М.Г. Прогнозирование свойств термически модифицированной древесины [Текст] / М.Г. Ермоченков // Вестник МГУЛ - Лесной вестник. – М.: МГУЛ, 2010. № 4 (73). – С. 111-115.
2. Ермоченков, М.Г. Термогравиметрические исследования кинетики термической сушки древесины [Текст] / М.Г. Ермоченков, А.Г. Евстигнеев, Т.Е. Кувик // Научные труды. – М.: МГУЛ, 2007. – Вып. 335. – С. 36–46.
3. Жигунов, С.В. Тепломассообмен и кинетика термодеструкции при высокотемпературном нагреве композиционных материалов [Текст]: дис... канд. техн. наук 05.14.05. / С.В. Жигунов. – М.: МГУЛ, 1990. – 184 с.
4. Кислицын, А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы [Текст] / А.Н. Кислицын. – М.: Лесная пром-сть, 1990. – 312 с.
5. Корякин, В.И. Термическое разложение древесины [Текст] / В.И. Корякин. – Л.: Гослесбумиздат, 1962. – 678 с.
6. Кувик, Т.Е. Кинетика термической деструкции древесины в приложении к прогнозированию свойств термомодифицированной древесины [Текст] / Т.Е. Кувик // Четвертая Международная научно-практическая конференция «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов) СЭТТ». – М.: МГАУ, 2011. – Т. 2. – С. 144-148.
7. Шведов, Б.А. Энерго- и массообмен в материалах тепловой защиты многоразовых ракетно-космических систем [Текст]: дисс. ... докт. техн. наук / Б.А. Шведов. – М.: МЛТИ, 1990. – 542 с.
8. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики [Текст] / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнопере. – М.: Высшая школа, 1974.
9. Słowiecka, Katarzyna Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis [Text] / Słowiecka, Katarzyna; Bartocci, Pietro; Fantozzi, Francesco / 3rd International Conference on Applied Energy (ICAE) Perugia, Italy, 2011. – Applied energy, 2012. – Vol. 97. – Is. - pp. 491-497.
10. Grieco, Enrico Analysis and modelling of wood pyrolysis [Text] / Grieco, Enrico; Baldi, Giancarlo // Chemical engineering science, 2011. – Vol. 66. – Is. 4. – pp. 650-660.
11. Ranzi, Eliseo Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass [Text] / Ranzi, Eliseo; Corbetta, Michele; Manenti, Flavio // Chemical engineering science, 2014. – Vol. 110. – pp. 2-12.
12. Sarvaramini, A. Dry torrefaction of biomass - Torrefied products and torrefaction kinetics using the distributed activation energy model [Text] / A. Sarvaramini; Assima, Gnouyaro P.; Larachi, F. and etc // Chemical engineering journal, 2013. – Vol. 229. – pp. 498-507.
13. Petrisans, A. Wood thermodegradation: experimental analysis and modeling of mass loss kinetics [Text] / Petrisans, A.; Younsi, R.; Chaouch, M. and etc. // Maderas-ciencia y tecnologia. – 2014. – Vol. 16. – Is. 2. – pp. 133-148.
14. Yu, Hongbo Thermogravimetric analysis and kinetic study of bamboo waste treated by Echinodontium taxodii using a modified three-parallel-reactions model [Text] / Yu, Hongbo; Liu, Fang; Ke, Ming and etc. // Bioresource technology. – 2015. – Vol. 185. – pp. 324-330.

Reference

1. Ermochenkova M.G. *Prognozirovanie svoystv termicheski modifitsirovannoy drevesiny* [Predicting the properties of thermally modified wood]. *Moscow State Forest University Bulletin – Lesnoi Vestnik* [Bulletin MSFU - Forest Gazette] 2010, no. 4 (73), pp.111-115. (In Russian).
2. Ermochenkova M. G. *Termogravimetricheskie issledovaniya kinetiki termicheskoy sushki drevesiny* [Thermogravimetric study of the kinetics of thermal drying of wood]. *Nauchnye trudy* [Scientific works]. Moscow, 2007, pp. 36-46. (In Russian).
3. Zhigunov S.V. *Teplomassoobmen i kinetika termodestruktsiy pri vysokotemperaturnom nagreve kompozitsionnykh materialov* Diss. kand. tekhn. nauk [Heat and mass transfer and kinetics of thermal degradation at high temperature composite materials. Dis. PhD in Engineering]. Moscow, 1990. (In Russian).
4. Kislitsin A.N. *Piroliz drevesiny: himizm, kinetika, produkty, novye protsessy* [Pyrolysis of Wood: chemistry, kinetics, products, new processes]. 1990, 312 p. (In Russian).
5. Koryakin V.I. *Termicheskoe razlozhenie drevesiny* [Thermal decomposition of wood]. Leningrad, 1962, 678 p. (In Russian).

6. Kuvik T.E. *Kinetika termicheskoy destruktivnoy drevesiny v prilozhenii k prognozirovaniyu svoystv termomodifitsirovannoy drevesiny* [Kinetics of thermal degradation of wood in the annex to predict the properties of wood thermomodified]. *4 Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya "Sovremennye energosberegayushye teplovyte tehnologii (sushka u termovlazhnostnaya obrabotka materialov) SETT"* [The Fourth International scientific-practical conference "Modern energy-saving heat technology (drying and hydrothermal treatment of materials) SETT"] . Moscow, 2011, Vol. 2, pp. 144-148. (In Russian).
7. Shvedov B.A. *Energo- i massoobmen v materialah teplovyte zashity mnogorazovykh raketno-kosmicheskikh system*: diss. doct. Tekhn. Nauk [Energy and mass transfer in thermal protection materials reusable space-rocket systems. Diss. DSc in Engineering]. Moscow, 1990. (In Russian).
8. Emanuel N.M., Knorre D.G. *Kurs himicheskoy kinetiki* [Chemical Kinetics Course]. Moscow, 1974. (In Russian).
9. Slopiecka, Katarzyna; Bartocci, Pietro; Fantozzi, Francesco. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. 3rd International Conference on Applied Energy (ICAE) Perugia, Italy, 2011, Applied energy, 2012, Vol. 97, Is. pp. 491-497.
10. Grieco, Enrico; Baldi, Giancarlo. Analysis and modelling of wood pyrolysis. Chemical engineering science, 2011, Vol. 66, Is. 4, pp. 650-660.
11. Ranzi, Eliseo; Corbetta, Michele; Manenti, Flavio. Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass. Chemical engineering science, 2014, Vol. 110, pp. 2-12.
12. Sarvaramini A., Assima Gnouyaro P., Larachi F. and etc. Dry torrefaction of biomass - Torrefied products and torrefaction kinetics using the distributed activation energy model. Chemical engineering journal, 2013, Vol. 229, pp. 498-507.
13. Petrissans A., Younsi R., Chaouch M. and etc. Wood thermodegradation: experimental analysis and modeling of mass loss kinetics. Maderas-ciencia y tecnologia, 2014, Vol. 16, Is. 2, pp. 133-148.
14. Yu Hongbo, Liu Fang, Ke Ming and etc. Thermogravimetric analysis and kinetic study of bamboo waste treated by *Echinodontium taxodii* using a modified three-parallel-reactions model. Bioresource technology, 2015, Vol. 185, pp. 324-330.

Сведения об авторе

Ермоchenков Михаил Геннадьевич – доцент кафедры электротехники, теплотехники и энергоснабжения предприятий лесного комплекса Мытищинский филиал «Московского государственного технического университета имени Н.Э.Баумана», кандидат технических наук, доцент, г. Мытищи, Российской Федерации; e-mail: ermochenkov@mgul.ac.ru

Information about the author

Ermochenkov Mikhail Gennadievich – Associate Professor of electrical engineering, heat engineering and power enterprises of timber industry Mytishchi Branch of Federal State Budget Education Institution of Higher Education «Bauman Moscow State Technical University», PhD in Engineering, Associate Professor, Mytishchi, Russian Federation; e-mail: ermochenkov@m`gul.ac.ru

DOI:

УДК 674.093

О СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПИЛОПРОДУКЦИИ

кандидат технических наук **Н. О. Задраускайте**¹

кандидат педагогических наук **Н. В. Гузенко**¹

¹ – ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», г. Архангельск, Российская Федерация

Стандартизация в области пиломатериалов в России находится в преддверье изменений. Необходимы новые методики сортировки пиломатериалов, адаптированные для машинного зрения. На лесопильно-деревообрабатывающих предприятиях г. Архангельска были проведены сортировки и паспортизация случайных выборок еловых и сосновых