

3. ТЕХНОЛОГІЯ ТА УСТАТКУВАННЯ



Науковий вісник НЛТУ України
Scientific Bulletin of UNFU

<http://nv.nltu.edu.ua>

<https://doi.org/10.15421/40280519>

Article received 20.05.2018 р.

Article accepted 31.05.2018 р.

УДК 691.620:197



ISSN 1994-7836 (print)

ISSN 2519-2477 (online)

@ ✉ Correspondence author

Yu. V. Tsapko

juriyts@ukr.net

Ю. В. Цапко, О. Ю. Цапко

Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна

ВСТАНОВЛЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВОГНЕЗАХИСТУ ДЕРЕВИНИ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНОЮ КОМПОЗИЦІЄЮ

Опис поведінки вогнезахисних засобів у момент формування теплоізоляційної структури є окремим і складним завданням, а просочення характеризується розкладом антипіренів під дією температури з поглинанням тепла та виділенням негорючих газів, гальмування окислення в газовій і конденсованій фазі та утворенням на поверхні деревини теплозахисного шару коксу. Наведено результати дослідження процесу термодеструкції деревини сосни і визначено термограми її розкладу та встановлено, що кінетика процесу розкладу деревини вогнезахисної композицією "Skela-i" зміщується у напрямку високих температур, із коксовим залишком у 4 рази більшого ніж для необробленої деревини. Експериментально встановлено, що під дією теплового потоку на вогнезахиснені зразки відбувається інтенсивне виділення інертних газів та зменшення горючих, що доводить про ефективність вогнезахисту. Після випробувань виявлено, що інтенсивність утворення негорючих газів переміщується у сторону підвищеної температури з утворенням пінококсу. Газохроматографічними дослідженнями аналізу летких продуктів піролізу вогнезахиснених зразків виявлено збільшення негорючих газів у 8 разів та зменшення вмісту горючих – понад 50 %. Здійснено дослідження з визначення групи горючості деревини та встановлено зменшення у 3 рази втрати маси зразків захищеної деревини, порівняно з необробленими, а температура димових газів становила менше 165°C.

Ключові слова: деревина; термодеструкція деревини; леткі продукти горіння; піроліз; втрата маси.

Вступ. Вогнезахист деревини капілярним просоченням забезпечує високу вогнезахисну ефективність і повинен створити умови досягнення необхідної якості захисного покриття і тривалості безпечної експлуатації об'єктів. Відомо також, що деревина не здатна до поуменового горіння сама по собі, лише під дією температури горять продукти її розкладу (Tsapko, & Tsapko, 2017). Останнім часом поширились засоби, що здатні до утворення на поверхні будівельної конструкції теплоізоляційного шару, який значно знижує процеси передачі тепла до матеріалу (Kryvenko, et al., 2016; Tsapko, & Tsapko, 2017; Tsapko, et al., 2016). Введення в деревину антипіренів зменшує кількість утворення горючих легких продуктів, інгібує газофазні реакції полум'я і виключає безполуменеве горіння карбонізованого залишку.

Для комплексного захисту деревини від загорання запропоновано невелику кількість препаратів, зокрема суміш сульфату амонію, діамонійфосфату і фтористого натрію (вогнезахисна композиція МС, ДСА), або ортоборату натрію і борної кислоти (вогнезахисна композиція ББ), та суміш карбонату натрію і борної кислоти

(вогнезахисна композиція БС). Але вони мають істотний недолік, а саме: під час зволоження деревини вогнезахисні речовини розчиняються у вологому середовищі й поступово вимиваються на поверхню, а тоді з часом вогнезахисний ефект знижується, що потребує розроблення нових композицій, які знижують наведені вище негативні явища (Simone, et al., 2016; Md J. Nine, et al., 2017; Ciripi, Wang & Rogers, 2016). У випадку застосування органо-неорганічної системи після випаровування вологи з деревини на поверхні утворюється полімерна плівка, яка перешкоджає виходу антипірену з деревини та підвищує вогнезахисну ефективність.

Враховуючи, що ефективність вогнезахисного засобу для конкретного матеріалу визначається рівнем їх вогнезахисної здатності та зумовлюється:

- розкладом антипіренів під дією температури з поглинанням тепла та виділенням негорючих газів;
- зміною направлення розкладу деревини в сторону утворення негорючих газів і важкогорючого коксового залишку;
- гальмування окислення в газовій і конденсованій фазі;
- утворенням на поверхні деревини теплозахисного шару коксу (Carosio, et al., 2015; Tsapko, & Tsapko, 2017, 2018).

Інформація про авторів:

Цапко Юрій Володимирович, д-р техн. наук, ст. наук. співробітник, професор, кафедра технологій та дизайну виробів з деревини. Email: juriyts@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-0625-0783>

Цапко Олексій Юрійович, аспірант, кафедра технологій та дизайну виробів з деревини. Email: alekseytsapko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-2298-068X>

Цитування за ДСТУ: Цапко Ю. В., Цапко О. Ю. Встановлення ефективності вогнезахисту деревини органо-неорганічною композицією. Науковий вісник НЛТУ України. 2018, т. 28, № 5. С. 88–92.

Citation APA: Tsapko, Yu. V., & Tsapko, A. Yu. (2018). Determination of the efficiency of wood fire protection by organic-inorganic composition. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(5), 88–92. <https://doi.org/10.15421/40280519>

Тому з метою встановлення доцільності застосування нових засобів захисту деревини необхідно дослідити механізм вогнезахисної ефективності антипіренів на основі органо-неорганічної суміші для деревини за допомогою термічного, хроматографічного аналізу та встановити групу горючості вогнезахисної деревини.

Матеріал і методи дослідження. Для встановлення горючості деревини, використовували зразки деревини, необроблені та які оброблювали вогнезахисною композицією на основі органо-неорганічної суміші "Skela-i" за ТУ У 20.5-40778227-002:2017 (рис. 1).



Рис. 1. Модельні зразки вогнезахисної деревини: а) необроблений, б) оброблений вогнезахисною композицією "Skela-i"

Для піролізу вогнезахисного матеріалу використовували зразки деревини середніми розмірами 10×10 мм і висотою 10 мм, які оброблено вогнезахисним покриттям, наведеним вище.

З метою визначення області температур, за яких термічна деструкція матеріалів відбувається найбільш інтенсивно, проводили попереднє термогравіметричне дослідження процесів термічної деструкції в динамічному режимі із застосуванням дериватографа Q-1500 D. Якісний і кількісний склад цих сумішей визначали га-

зохроматографічним методом із використанням газового хроматографа ЛХМ-7А. Досліджували зразки тирси соснової деревини, а також обробленої вогнезахисною композицією в атмосфері повітря нормального складу (вміст кисню – 21 % об.). У всіх дослідах маса зразка становила 190 мг, швидкість нагрівання – 5 градусів на хвилину, зразок порівняння – порошок α -корунду, матеріал тиглів – алунд, чутливість гальванометрів: DTA – 250 мкВ, DTG – 500 мкВ.

Для одержання газоподібних продуктів термічної деструкції розроблено і виготовлено спеціальне обладнання на базі трубчатої електричної печі з терморегулятором. Дослідження з визначення групи горючості деревини, так і обробленої просочувальним розчином, проводили згідно з (Tsapko & Tsapko, 2017). Суть методу випробувань експериментального визначення групи важкогорючої деревини полягає у впливі на зразок, що розташований в установці, полум'я пальника або радіаційної панелі зі заданими параметрами.

Під час проведення експериментальних досліджень з визначення групи горючості фіксується максимальний приріст температури газоподібних продуктів горіння (Δt) та втрата маси зразка (Δm).

За результатами випробувань матеріали класифікують як:

- важкогорючі – $\Delta t < 60$ °С та $\Delta m < 60$ %;
- горючі – $\Delta t \geq 60$ °С чи $\Delta m \geq 60$ %.

Результати дослідження. Безпосередні дані щодо процесів, що відбуваються у зразках матеріалів під час їх нагрівання в динамічному режимі, одержано внаслідок термогравіметричних досліджень.

Результати аналізу досліджуваних матеріалів зображено на (рис. 2).

У всіх досліджених зразках за температур до 100 °С відбуваються ендотермічні процеси, які супроводжуються втратою їх маси, а саме випаровуванням хімічно незв'язаної води без деструкції матеріалу зразків. Окрім цього, органічні речовини втрачають конституційну воду (ендоєфект із максимумом за 190 °С на рис. 2, а з додатковою втратою маси). Однак характер і послідовність термічних ефектів (криві DTA) для кожного матеріалу особливі, що пов'язане з відмінностями їх хімічного складу.

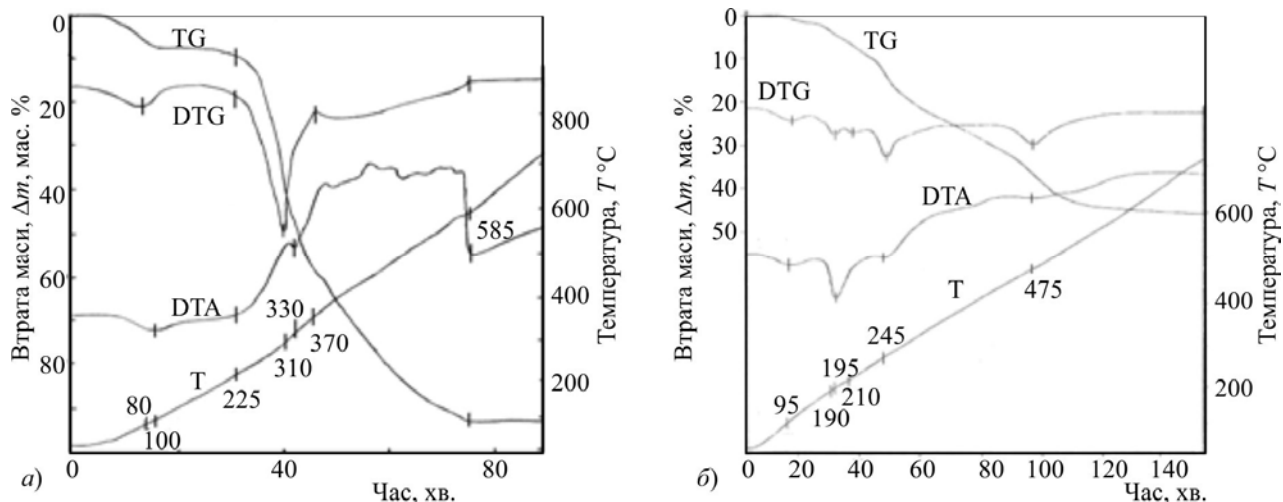


Рис. 2. Криві термогравіметричного аналізу зразків соснової деревини в нормальній повітряній атмосфері: а) необроблені, б) оброблені вогнезахисною композицією Skela-i

У зразку незахищеної деревини поряд з ендотермічними процесами піролізу (відщеплення летких продуктів) навіть за порівняно невисоких температур відбуваються екзотермічні окиснювальні процеси, про що свідчить хід кривої DTA в області першого піка кривої DTG (див. рис. 2, а), а саме наявність помітного ефекту.

Відзначають також наявність двох істотно відмінних стадій деструкції у процесі нагрівання досліджуваного зразку незахищеної деревини, а саме характерною є стадія інтенсивної втрати маси до температур 370–390 °С, яка може бути зумовлена утворенням і полуменим горінням газоподібних продуктів, та повільніша стадія (за вищих температур – після того, як величина відносної втрати маси вже досягла 60–70 %), яка зумовлена здебільшого вигоранням карбонізованого залишку і характеризується більшим екзотермічним ефектом. Таке співвідношення величин термічних ефектів спостерігаємо, очевидно, внаслідок того, що полуменеве горіння (перша стадія) відбувається переважно за межами тигля і значно менше впливає на показання термодатчика, ніж гетерогенний процес окислення карбонізованого залишку на межі розділу "тверда речовина – газ" (друга стадія).

Окремого аналізу потребують зміни характеру кривих термогравіметричного аналізу зразків деревини (особливо кривих TG і DTA), що проявляються для деревини, обробленої композицією "Skela-1" (див. рис. 2, б). Для них відзначено різну температуру початку термоокиснювальної деструкції деревини: 200–205 °С – для деревини, обробленої вогнезахисними засобами на основі фосфатів та сульфатів амонію та 230–250 °С – для деревини, обробленої вогнезахисними сумішами карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти і температура, за якої спостерігаємо максимальну швидкість деструкції (210–325 °С); величина цієї швидкості також істотно не змінюється (максимальні відхилення відповідних кривих DTG близькі за величиною). Натомість процеси деструкції на другій стадії значною мірою залежать від природи вогнезахисної композиції: в міру її вогнезахисної дії сповільнюється втрата маси. Відповідно змінюється і вигляд кривих DTA, а саме зменшується висота і збільшується ширина піків, які характеризують протікання екзотермічних перетворень, внаслідок чого закінчення процесу термоокиснювальної деструкції фіксується за вищих температур.

Така відмінність впливу вогнезахисних засобів на протікання деструкції на різних стадіях зумовлюється різними механізмами, за якими відбувається втрата маси зразків. Якщо на першій стадії відбувається переважно піроліз із відщепленням летких продуктів, швидкість якого не залежить від подальших хімічних перетворень цих продуктів, то на другій стадії швидкість втрати маси визначається кінетикою взаємодії карбонізованого залишку з окисником.

Одним із методів, який дає змогу дослідити утворення летких продуктів вогнезахисної деревини, є газохроматографічний аналіз. Необхідно зазначити, що найвищий вміст летких компонентів визначається у газоподібних продуктах, які утворюються внаслідок піролізу (термічного розкладу без доступу повітря).

З урахуванням результатів термогравіметричних досліджень процес термодеструкції зразків рослинної сировини проводили в умовах, за яких утворення газоподібних продуктів відбувається з найбільшою швидкістю. Інтенсивне газовиділення починалось за температури 200–215 °С, за участі екзотермічних процесів температура зразка швидко зростала до 310–350 °С. Основна кількість (понад 90 %) продуктів піролізу надходила в газозбірник у діапазоні 210–420 °С, у якому, за даними термогравіметричного аналізу, деструкція відбувається за механізмом відщеплення летких продуктів.

Результати газохроматографічного аналізу одержаних горючих газових сумішей наведено в таблиці. Як видно з таблиці, після піролізу необробленої та обробленої деревини вогнезахисною композицією "Skela-1", суміші продуктів деструкції істотно відрізняються за вмістом азоту, діоксиду вуглецю та кількістю горючих газів. Так, для деревини, обробленої вогнезахисною композицією, кількість азоту збільшилась більше, ніж у 80 разів, кількість горючих газів знизилась у понад чотири рази, зокрема метану. Але з отриманих термогравіметричних досліджень важко визначити ту чи іншу групу вогнезахисної ефективності, що відповідає просочувальному засобу, тому було проведено відповідні термічні дослідження.

Таблиця. Якісний і кількісний склад продуктів термічної деструкції деревини

Компонент	Вміст компонентів у летких продуктах деструкції, % об.	
	соснова деревина	соснова деревина, оброблена вогнезахисною композицією Skela-1
CO	39,08	10,76
CO ₂	51,93	не виявлено
CH ₄	6,05	сліди
C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄	0,45	не виявлено
C ₃ H ₈	0,19	не виявлено
C ₃ H ₆	0,32	не виявлено
H ₂	0,73	0,02
O ₂	0,26	не виявлено
N ₂	0,99	89,22

З метою встановлення відповідності вогнезахисних властивостей деревини, обробленої вогнезахисною композицією "Skela-1", проведено експериментальні дослідження для визначення групи горючості деревини, зокрема обробленої за методикою, наведеною у (Tsapko & Tsapko, 2017).

Результати дослідження із визначення втрати маси зразків і приросту максимальної температури газоподібних продуктів горіння деревини та захищеної сумішшю "Skela-1" наведено на рис. 3, 4.

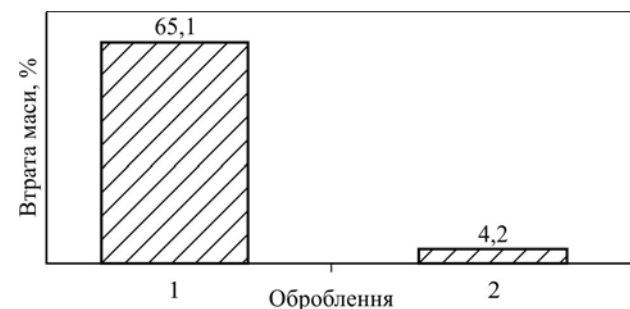


Рис. 3. Втрата маси зразків (Δm , %) деревини: 1) необроблена; 2) вогнезахисна сумішшю "Skela-1"

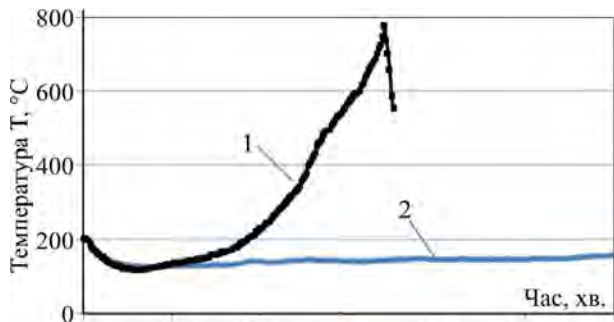


Рис. 4. Динаміка зростання температури димових газів під час випробувань деревини: 1) необроблена; 2) вогнезахиснена сумішшю "Skela-i"

Встановлено зменшення у 15 разів втрати маси зразків захищеної деревини, порівняно з необробленими. За початкової температури газоподібних продуктів горіння $T = 200^{\circ}\text{C}$, під час дії полум'я пальника на захищений зразок сумішшю "Skela-i", температура становила $T < 160^{\circ}\text{C}$.

Обговорення отриманих результатів. Вогнезахист деревини під термічною дією високотемпературного полум'я, на що вказують результати дослідження (див. рис. 2, табл.), призводить до утворення негорючих газів і важкогорючого коксового залишку. Під дією температури, легкі продукти розкладу характеризуються утворенням інертних компонентів. Це зумовлено механізмом роботи покриття з утворенням шару пінококсу, який уповільнює процеси теплопереносу. Вочевидь, такий механізм впливу є чинником регулювання ступеня захисту й ефективності теплоізолювання матеріалу. Це погоджено з даними, відомими з робіт (Simone, et al., 2016; Carosio, et al., 2015), автори яких теж пов'язують зміну процесу димоутворення під час оброблення вогнезахисним засобом. На відміну від результатів досліджень (Md J. Nine, et al., 2017; Ciri, Wang & Rogers, 2016), отримані дані щодо впливу покриття на процес утворення коксу і зміни теплоізолювальних властивостей дають змогу стверджувати, що основним регулятором процесу теплоізолювання є не тільки формування шару коксу на поверхні деревини, а і термостійкість вогнезахисного покриття. Окрім цього, істотний вплив на процес переходу горючого матеріалу під час застосування вогнезахисного засобу здійснює перехід до групи важкозаймистих матеріалів.

Результати визначення переходу деревини під дією просочення у важкогорючий матеріал та утворення теплоізоляційного шару (рис. 4, 5) вказують на неоднозначний вплив захисту. Зокрема це передбачає наявність даних, достатніх для якісного проведення процесу вогнезахисту та виявлення моменту, з якого починається зниження теплостійкості. Таке виявлення дасть змогу дослідити перетворення поверхні покриття, що переміщується у сторону підвищеної температури з утворенням коксу, та визначити ті змінні, що істотно впливають на початок перетворення цього процесу (Tsapko & Tsapko, 2017, 2018).

Висновки. Проведено дослідження механізму вогнезахисту деревини просочувальними засобами під час утворення теплоізолювального шару коксу, Визначено легкі продукти горіння та отримано зміну компонентів

після вогнезахисту, що дають змогу одержувати легкі продукти горіння вогнезахисного покриття під час впливу температури. За отриманими даними встановлено, що під час термічного розкладу вогнезахисної деревини знижуються горючі гази у понад 50 % та підвищуються інертні гази у більш ніж 8 разів. Випробування на модельних зразках вогнезахисної деревини показали, що просочення характеризується розкладом антипіренів під дією температури з поглинанням тепла та виділенням негорючих газів, гальмування окислення в газовій і конденсованій фазі та утворенням на поверхні деревини теплозахисного шару коксу. Так, покриття матеріалу внаслідок дії високої температури сприяє утворенню теплоізолювального шару коксу, що запобігає вигоранню деревини і проходженню високої температури до матеріалу. Це свідчить про можливість спрямованого регулювання процесів передавання температури шляхом використання вогнезахисного засобу.

Перелік використаних джерел

- Carosio, F., Kochumalayil, J., Cuttica, F., Camino, G., & Berglund, L. (2015). Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components Mechanisms for Superior Fire Protection Properties. *Washington: ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(10), 5847–5856. <https://doi.org/10.1021/am509058h>
- Ciri, B. K., Wang, Y. C., & Rogers, B. (2016). Assessment of the thermal conductivity of intumescent coatings in fire. *Fire Safety Journal*, 81, 74–84. <https://doi.org/10.1002/fam.2137>
- Krüger, S., Gregor, J., Gluth, G., Watolla, M.-B., Morys, M., Häßler, D., & Schartel, B. (2016). *Neue Wege: Reaktive Brandschutzbeschichtungen für Extrembedingungen*. Berlin, Bau-technik, 93/8, 531–542. <https://doi.org/10.1002/bate.201600032>
- Kryvenko, P., Tsapko, Ju., Guzii, S., & Kravchenko, A. (2016). Determination of the effect of fillers on the intumescent ability of the organic-inorganic coating of building constructions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5/10(83), 26–31. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79869>
- Md J. Nine, Diana, N. H. Tran, Tran Thanh Tung, Shervin Kabiri, & Dusan Losic. (2017). Graphene-Borate as an Efficient Fire Retardant for Cellulosic Materials with Multiple and Synergetic Modes of Action. *School of Chemical Engineering, The University of Adelaide, ACS Appl. Mater. Interfaces, Australia*, 9(11), 10160–10168. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00572>
- Tsapko, Ju., & Tsapko, A. (2017). Establishment of the mechanism and fireproof efficiency of wood treated with an impregnating solution and coatings. *East European Journal Enterprise Technologies*, 3/10(87), 50–55. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.102393>
- Tsapko, Ju., & Tsapko, A. (2017). Simulation of the phase transformation front advancement during the swelling of fire retardant coatings. *East European Journal Enterprise Technologies*, 2/11(86), 50–55. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.73542>
- Tsapko, Ju., Guzii, S., Remenets, M., Kravchenko, A., & Tsapko, O. (2016). Evaluation of effectiveness of wood fire protection upon exposure to flame of magnesium. *East European Journal Enterprise Technologies*, 4/10(82), 31–36. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.73543>
- Tsapko, Yu., & Tsapko, A. (2017). Influence of dry mixtures in a coating on the effectiveness of wood protection from the action of a magnesium flame. *East European Journal Enterprise Technologies*, 5/10(89), 55–60. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.111106>
- Tsapko, Yu., & Tsapko, A. (2018). Modeling a thermal conductivity process under the action of flame on the wall of fire-retardant reed. *East European Journal Enterprise Technologies*, 2/10(92), 50–55. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.128316>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТЫ ДРЕВЕСИНЫ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИЕЙ

Описание поведения огнезащитных средств в момент формирования теплоизоляционной структуры является отдельной и сложной задачей, а пропитка характеризуется разложением антипиренов под действием температуры с поглощением тепла и выделением негорючих газов, торможение окисления в газовой и конденсированной фазе и образованием на поверхности древесины теплозащитного слоя кокса. Приведены результаты исследования процесса термодеструкции древесины сосны, определены термограммы ее разложения и установлено, что кинетика процесса разложения древесины огнезащитной композицией "Skela-i", смещается в направлении высоких температур, с коксовым остатком в 4 раза больше чем для необработанной древесины. Экспериментально установлено, что при воздействии теплового потока на огнезащищенные образцы проходит интенсивное выделение инертных газов и уменьшение горючих, что доказывает эффективность огнезащиты. При проведенных испытаниях обнаружено, что интенсивность образования негорючих газов перемещается в сторону повышенной температуры с образованием пенококса. Газохроматографические исследования анализа летучих продуктов пиролиза огнезащищенных образцов показали увеличение негорючих газов в 8 раз и уменьшение содержания горючих – более 50 %. Проведены исследования по определению группы горючести древесины и установлено уменьшение в 3 раза потери массы образцов защищенной древесины по сравнению с необработанными, а температура дымовых газов составляла меньше 165 °С.

Ключевые слова: древесина; термодеструкция древесины; летучие продукты горения; пиролиз; потеря массы.

Yu. V. Tsapko, A. Yu. Tsapko

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

DETERMINATION OF THE EFFICIENCY OF WOOD FIRE PROTECTION BY ORGANIC-INORGANIC COMPOSITION

Revelation of mechanism of functioning of coating within wood building constructions is to allow estimation of operating conditions of goods and determination of efficiency of application of methods and means of fire retardant treatment. Therefore determination of fire retardants behaviour at the moment of heat insulating structure is separate and complicated task and covers in general the two stages of heat protection process: both heat transfer and further swelling of coating taking place at fire retardant treatment. For this reason necessity arose in studying conditions of barrier formation for heat conduction and identification of fire retardant functioning mechanism of the layer of coke formed. Therefore, studying of fire retardant treatment functioning mechanism and identification of its efficiency were conducted when using impregnating solution. Testing was conducted using specimens of wood having not been treated as well as ones having been treated with "Skela-i" composition for fire retardant treatment. Thermogravimetric research of the processes of wood thermal destruction was conducted using Q-1500 D derivatograph. Qualitative and quantitative composition of these mixtures was determined by gas chromatography method using LKhM-7A gas chromatograph. We determined that pyrolysis process of specimens of wood having been subjected to fire retardant treatment occurred within wide temperature range of 160 to 430 °C accompanied by formation of coke residue amount of which was 6 times greater than that in case of wood having not been subjected to fire retardant treatment. We revealed that formation of volatile combustion products at high temperature in case of coating availability occurred with lowering of combustible gases evolution by more than 50 % and increasing of inert gases evolution more than 8 times. The results of determination of fire retardant treatment efficiency showed that in case of influence of high temperature flame burning-out rate of the material and wood mass loss lower by more than 15 times due to formation of non-combustible gases and hardly combustible coke residue; at that time interval to reaching limiting temperature becomes greater, too. Initial temperature of gaseous combustion products being equal to 200 °C, temperature was lower than 160 °C at the time of impact of flame upon the specimen having been treated with "Skela-i" composition. The coating promotes formation of heat-insulating layer of coke under conditions of high temperature influence, and this prevents wood burning-out and transfer of high temperature to the material. In general, the efficiency of fire retardant treatment of wood showed that the products belonged to hardly combustible materials.

Keywords: wood; thermal destruction of wood; volatile combustion products; pyrolysis; loss of weight.