

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

**Т.С. Алексеева;**

**А.В. Иванов, кандидат технических наук.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Представлен анализ различных современных моделей окислительного пиролиза древесины. Некоторые модели были разработаны с учетом влияния только кинетики химических реакций, другие с учетом совместного влияние влажности, окисления угля и тепловыделения пламени. В работе представлена согласованность экспериментальных и расчетных данных для трех моделей. Результаты показывают, что эмпирические модели имеют некоторые недостатки, такие как слишком большое количество входных параметров модели, отсутствие исследований механического поведения древесины, ограничение условиями эксперимента.

*Ключевые слова:* окислительный пиролиз, кинетика, модель пиролиза, древесина

## COMPARATIVE ANALYSIS OF EMPIRICAL MODELS FOR THE OXIDATIVE PYROLYSIS OF WOOD

T.S. Alekseeva; A.V. Ivanov.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

This paper presents a analysis of different modern models for the oxydative pyrolysis of wood. Some models was developed involving the influence only chemical reaction kinetics, other involving the combined influence of moisture, char oxidation and flame radiation. In this study, agreement between the experimental and calculated results for three model is presented. The results show that the empirical models have some limitations, such as too many model input parameters, a lack of studies on mechanical behaviors of woods, limited experimental conditions.

*Keywords:* oxidative pyrolysis, kinetics, model of pyrolysis, wood

В настоящее время древесные материалы по-прежнему имеют очень широкое применение. Их достоинства, такие как экологичность, легкая обрабатываемость, высокая механическая прочность, легкодоступность, красивая текстура, низкая стоимость обеспечивают широкую область применения в качестве строительного материала, при производстве мебели, товаров культурно-бытового назначения, тарном производстве и т.д. Однако как известно, древесина является горючим материалом. Для того чтобы надежно предсказать поведение пожара, необходимо достоверное описание термического разложения этого материала. Поиск и анализ разных видов моделей пиролиза позволит выявить существенные недостатки и наиболее важные аспекты.

Во время пожара концентрация кислорода в воздухе может меняться от максимального значения 20–21 % практически до нулевых значений в условиях замкнутого помещения. Наличие или отсутствие кислорода оказывает влияние на механизм разложения и термодинамику горючих материалов [1–5]. В окислительной атмосфере термическое разложение начинается при более низкой температуре и деструкция происходит быстрее, чем в инертной. В термогравиметрических экспериментах на кривых ДТГ (дифференциальный термический анализ) наблюдается два пика в присутствии кислорода и один пик в инертной атмосфере: первый пик характеризует процесс пиролиза и окисление

исходного материала, второй объясняется потерей массы при окислении угля (рис. 1). Кроме того, в присутствии кислорода пики ДТГ примерно в 1,5 раза выше [4], а остаточная масса меньше в три раза [4, 5].

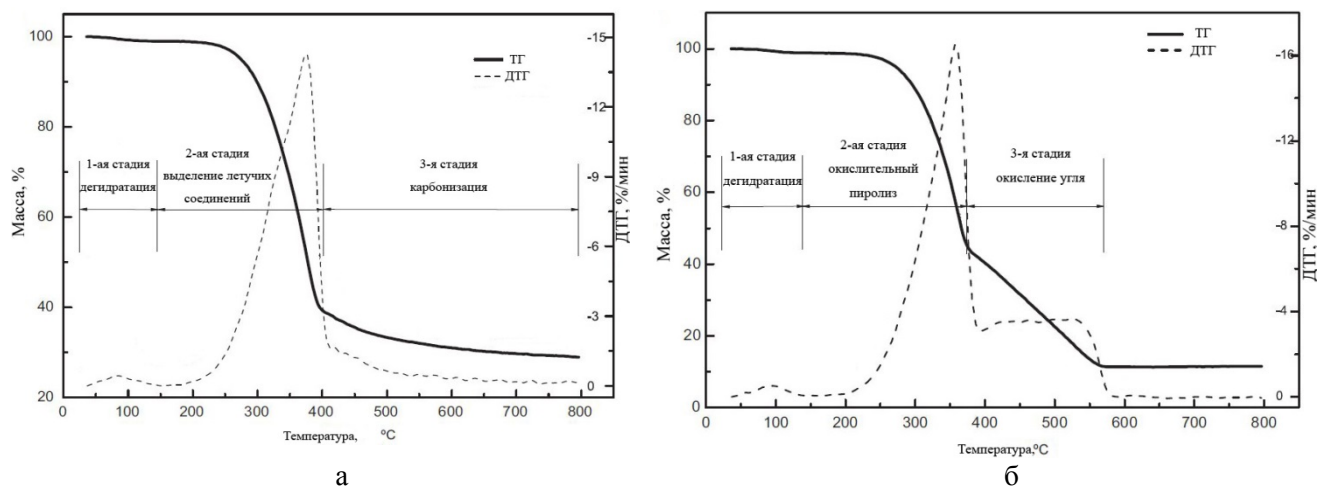


Рис. 1. Стадии пиролиза: а) в инертной; б) в окислительной атмосфере [5]

Недавние исследования позволили разработать новые эффективные модели окислительного пиролиза древесины, в которых в разной степени учтены процессы, происходящие при термическом воздействии в присутствии кислорода.

### Кинетика химических реакций при пиролизе древесины

Исследованию реакций при термическом разложении древесных материалов посвящено множество работ. Разные подходы к этому процессу сводятся к следующим типам схем деструкции:

1. Процесс пиролиза может быть выражен двухстадийной реакцией (рис. 2 а). Древесина разлагается на три основных продукта: летучие соединения, смолу и угольный остаток, с помощью трех основных реакций; затем часть смолистых соединений путем последовательных вторичных реакций превращается в газ и уголь [6];

2. Модель похожая на предыдущую (рис. 2 б), с той разницей, что перед обугливанием древесина переходит в промежуточное состояние [7];

3. Учитывая, что древесина состоит из трех основных компонентов (целлюлоза (40–50 %), гемицеллюлоза (25–35 %) и лигнин (16–33 %)), горение рассматривается как индивидуальные реакции этих компонентов (рис. 2 с). Разложение гемицеллюлозы происходит при 200–260 °С с образованием уксусной кислоты, целлюлоза разлагается на левоглюкозан и дегидроцеллюлозу при 240–350 °С, лигнин распадается в широком интервале температур 280–500°С и производит наибольшее количество угольного остатка. В отличие от предыдущих моделей, здесь в качестве конечных продуктов рассматриваются уголь и летучие соединения [8, 9].

При моделировании окислительного пиролиза необходимо учитывать наличие кислорода в воздухе. Для данной статьи были выбраны для анализа три современные модели иностранных авторов, применяющиеся для описания тепловых процессов и химической кинетики окислительного пиролиза древесины сосны. Одна из них разработана в 2009 г. и основана на коде Груго [10], ее автором является С. Лаутенбергер [11]. Во второй, в качестве программного обеспечения использовалась модифицированная версия FireFOAM [12] с OpenFOAM® toolbox [13], авторами Ю. Дином и др. [14] опубликована в 2015 г. Третья является кинетической моделью, представленной Н. Лию и Х. Нию в 2015 г. [15].

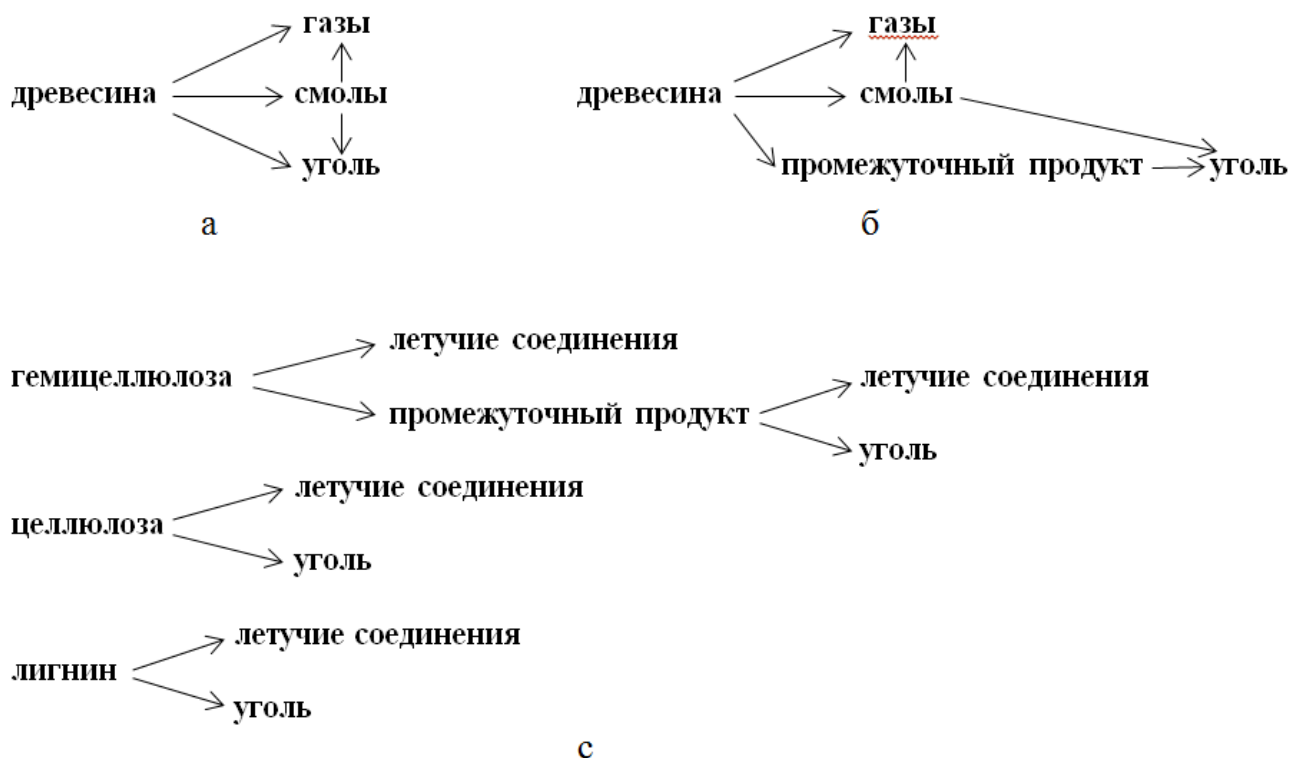


Рис. 2. Схемы пиролиза древесины

В работе [15] модель горения складывается из реакции пиролиза (имитировано в инертной атмосфере) и последующим окислением углерода. В работе [14] учитывается экзотермичность реакции окисления. Авторы [11] включают кислород в реакции окисления исходного дерева, образуя уголь и рассматривает последующее разложение окисленных продуктов в газовой фазе. В таблице проведено сравнение условий эксперимента, кинетики реакций, особенности этих трех работ.

### Модель С. Лаутенбергера

Материал древесины при пиролизе рассматривается, как состоящий из четырех видов конденсированных фаз: 1 – влажная древесина, 2 – сухая древесина, 3 – уголь, 4 – зола; и семи газообразных видов фаз: 1 – термический пиролизат, 2 – азот, 3 – водяной пар, 4 – кислород, 5 – окисленный пиролизат, 6 – продукты окисления угля, 7 – продукты окисления пиролизата.

Предполагается, что газовой фазы за пределами разлагающейся древесины нет, то есть исследуются исключительно газы внутри пор и пустот, которые образуются при термической деструкции материала.

Авторами предлагается четыре гетерогенные реакции (твердое/газ) конденсированной фазы (табл.). Реакцией 1 влажная древесина преобразуется в сухую и водяной пар. Реакция 2 – это анаэробное превращение сухого дерева в уголь и термический пиролизат. Реакцией 3 также преобразуется сухая древесина в уголь, но с потреблением кислорода, в процессе получается окисленный пиролизат. Реакцией 4 уголь превращается в золу, в этом процессе используется кислород, и образуются продукты окисления угля. Коэффициенты  $\nu$  связаны с объемной плотностью и расчетной матрицей.

Кроме того, рассматриваются две гомогенные (газ/газ) реакции: окисление термического пиролизата с образованием продуктов окисления и окисление окислительного пиролизата с образованием продуктов окисления (табл.). Представленные реакции окисления

изучаются не как процессы в поверхностном слое деструктирующей древесины, а как экзотермические реакции в гетерогенных и гомогенных фазах интенсивно протекающие в глубине материала. Для представления сложных газовых составов применяются «виртуальные» виды смесей. Например, под «продуктами окисления угля» понимаются газы, образующиеся при гетерогенном окислении угля. В действительности, эти газы могут включать в себя смесь CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, продукты неполного распада углеводов и т.д. Другое допущение состоит в том, что при термическом пиролизе и при окислительном пиролизе древесины образуется «одинаковый уголь». Аналогичным образом продукты горения термического пиролизата и окисленного пиролизата должны отличаться. Такое допущение вызвано необходимостью сократить число видов компонентов, которые должны быть отслежены. Несмотря на эти упрощения в модели используется почти 50 входных параметров.

### Определяющие уравнения модели С. Лаутенбергера

Уравнения сохранения массы конденсированной фазы:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = -\dot{\omega}_{fg}''', \quad (1)$$

где  $\bar{\rho}$  – средняя объемная плотность;  $t$  – время;  $\dot{\omega}_{fg}'''$  – общая скорость образования всех газов из конденсированной фазы. Уравнения сохранения массы газовой фазы:

$$\frac{\partial(\rho_g \bar{\Psi})}{\partial t} + \frac{\partial \dot{m}''}{\partial z} = \dot{\omega}_{fg}''', \quad (2)$$

где  $\rho_g$  – объемная плотность газов;  $\bar{\Psi}$  – средняя пористость;  $\dot{m}''$  – массовый поток;  $z$  – расстояние.

Уравнения сохранения энергии конденсированной фазы:

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \bar{h})}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{q}''}{\partial z} - \dot{Q}_{s-g}''' + \sum_{k=1}^K \dot{Q}_{s,k}''' + \sum_{i=1}^M (\dot{\omega}_{fi}''' - \dot{\omega}_{di}''') h_i, \quad (3)$$

где  $\bar{h}$  – средняя энтальпия;  $\dot{q}''$  – тепловой поток;  $\dot{Q}_{s-g}'''$  – объемная скорость теплопередачи от конденсированной к газовой фазе;  $\dot{Q}_{s,k}'''$  – объемная скорость теплопередачи в твердой фазе вследствие реакций конденсированной фазе;  $\dot{\omega}_{fi}'''$  и  $\dot{\omega}_{di}'''$  – скорости образования или разрушения конденсированной фазы типа  $i$  соответственно; индекс  $K$  – число реакций между неоднородными фазами (твердое/газ); индекс  $M$  – число видов конденсированных фаз.

Уравнения сохранения энергии газовой фазы:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{P \bar{M}}{R T_g} \bar{\Psi} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\bar{K}}{\nu} \frac{\partial P}{\partial z} \right) + \dot{\omega}_{fg}''', \quad (4)$$

где  $\bar{M}$  – средняя молекулярная масса;  $T_g$  – температура газа;  $\bar{K}$  – средняя проницаемость;  $\nu$  – вязкость;  $P$  – давление.

Уравнения сохранения типа конденсированной фазы:

$$\frac{\partial(\bar{\rho}Y_i)}{\partial t} = \dot{\omega}_{fi}''' - \dot{\omega}_{di}''' \quad (5)$$

где  $Y_i$  – массовая доля конденсированной фазы типа  $i$ .

Уравнения сохранения типа газовой фазы:

$$\frac{\partial(\rho_g \bar{\psi} Y_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\dot{m}'' Y_j)}{\partial z} = -\frac{\partial \dot{j}_j''}{\partial z} + \dot{\omega}_{fj}''' - \dot{\omega}_{dj}''' \quad (6)$$

где  $Y_j$  – массовая доля конденсированной фазы типа  $j$ ;  $\dot{j}_j''$  – диффузионный массовый поток;  $\dot{\omega}_{fj}'''$  и  $\dot{\omega}_{dj}'''$  – скорости образования или разрушения конденсированной фазы типа  $j$  соответственно.

### Модель Unified kinetic Н. Лию и Х. Нию

В атмосфере воздуха сгорание лигноцеллюлозного материала в основном состоит из двух последовательных стадий: 1 – собственно пиролиз, 2 – окисление образовавшегося угля [4, 16, 17]. Кроме дегидратации, пиролиз является первым этапом процесса горения. Поэтому авторами [15] предложена единая кинетическая модель для описания пиролиза и горения лигноцеллюлозных материалов. Такая схема была использована Ж. Конеса и А. Домене [18]. Они использовали три параллельных реакции  $n$  порядка для описания и процессов пиролиза и процессов сжигания биомассы. Особенность их работы состояла в том, что при моделировании применялись различные предэкспоненциальные множители в зависимости от наличия кислорода. В предлагаемой кинетической схеме [15], первоначально моделируется пиролиз образца традиционной моделью (три параллельных реакции), получая фракции целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, которые затем используются для имитации горения с помощью модели четырех параллельных реакций (табл.).

Пиролиз сосны описывается пошаговыми параллельными реакциями трех псевдо-компонентов, а общий уровень потери массы является линейной комбинацией каждой из фракций. Все реакции считаются реакциями первого порядка. В этой схеме  $S_{C\_V}$ ,  $S_{H\_V}$ ,  $S_{L\_V}$  представляют летучие компоненты целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина соответственно,  $V_C$ ,  $V_H$ ,  $V_L$  – соответственно продукты их распада (табл.). Аналогичная схема представлена Ц. Бранка [19] для пиролиза дерева. Четвертый этап реакции описывает, что нелетучий компонент в исходном образце сначала деструктурирует до углерода и затем окисляется кислородом воздуха. Таким образом, горение описывается параллельными реакциями четырех псевдо-компонентов. В текущей кинетической схеме коэффициенты пропорциональности в модели горения рассчитываются из результатов кинетики пиролиза, в чем состоит универсальность модели.

### Определяющие уравнения модели Н. Лию и Х. Нию

Скорость реакции каждой стадии согласно уравнению Аррениуса:

$$\frac{d\alpha_i}{dT} = \frac{A_i}{\beta} e^{-E_i/RT} (1 - \alpha_i), \quad (7)$$

где  $\alpha_i$  – конверсия  $i$  компонента;  $A_i$  и  $E_i$  – предэкспоненциальный множитель и энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $\beta$  – скорость нагрева.

Общая конверсия образца:

$$\alpha = \frac{\sum_i \alpha_i (m_{i0} - m_{i\infty})}{m_0 - m_\infty} = \sum_i r_i \alpha_i,$$

где  $m_0$  и  $m_\infty$  – начальная и конечная массы образца;  $r_i$  – доля  $i$  компонента.

Общее кинетическое уравнение горения:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \sum_i r_i \frac{d\alpha_i}{dT} = \sum_i r_i \frac{A_i}{\beta} e^{-E_i/RT} (1 - \alpha_i).$$

### Модель Ю. Дина и др.

Авторами Ю. Дин и др. рассматриваются реакционные процессы: процесс сушки и реакция пиролиза древесины.

Каждый процесс описан только одной гетерогенной реакцией  $n$  порядка и уравнением Аррениуса (табл.). При пиролизе рассматриваются три компонента: дерево, уголь и пиролизат. На рис. 3 показана упрощенная схема физической конфигурации текущей модели.

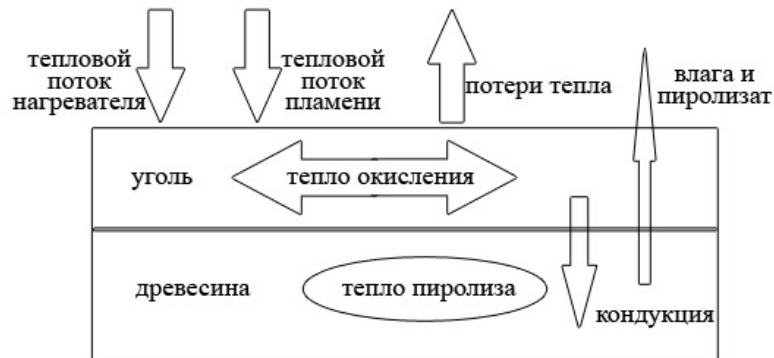


Рис. 3. Схема пиролиза древесины по [14]

### Определяющие уравнения модели Ю. Дина

Уравнения сохранения масс:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_S Y_{wood}) = \dot{\omega}_{wood};$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_S Y_{moisture}) = \dot{\omega}_{moisture};$$

где  $Y$  – массовая доля каждого конденсированного вида;  $\rho_S$  – усредненная плотность;  $\dot{\omega}$  – скорость массового расхода, рассчитывается по формуле Аррениуса:

$$\dot{\omega}_{wood} = \left[ \frac{\rho_S Y_{wood}}{(\rho_S Y_{wood})_0} \right]^n (\rho_S Y_{wood})_0 A_{wood} \exp\left(-\frac{E_{a,wood}}{RT}\right);$$

$$\dot{\omega}_{moisture} = \left[ \frac{\rho_S Y_{moisture}}{(\rho_S Y_{moisture})_0} \right]^n (\rho_S Y_{moisture})_0 A_{moisture} \exp\left(-\frac{E_{a,moisture}}{RT}\right),$$

где  $n$  – порядок реакции;  $A$  и  $E_a$  – предэкспоненциальный множитель и энергия активации; индекс 0 означает начальные условия перед нагревом.

Уравнения сохранения энергии:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_S c_p T) = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \sum \dot{\omega}_i \Delta H_{Pi} + Q_{char},$$

где  $x$  – объемная доля;  $k$  – это теплопроводность в среднем по объему;  $c_p$  – усредненная теплоемкость;  $\Delta H_p$  – тепло пиролиза; индекс  $i$  – обозначает каждую реакцию (в том числе пиролиз и процесс сушки);  $Q_{char}$  – тепло окисления угля:

$$Q_{char} = \frac{h_{conv}}{C} \Delta H_c Y_{O_2}^\infty,$$

$h_{conv}$  – коэффициент теплообмена;  $C$  – удельная теплоемкость окружающего газа;  $\Delta H_c$  – выделяемое тепло на единицу массы кислорода, 13,1 МДж/кг;  $Y_{O_2}^\infty$  – массовая фракция окружающего кислорода, 0,233.

Когда кислород в избытке, то:

$$Q_{char} = \frac{\dot{\omega}_{char}}{M_{char}} M_{O_2} \Delta H_c,$$

где  $\dot{\omega}_{char}$  – коэффициент массового образования угля;  $M_{char}$  и  $M_{O_2}$  – молекулярная масса угля и кислорода, соответственно.

Уравнение теплового баланса:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_S c_p T) = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \sum \dot{\omega}_i \Delta H_{Pi} + q''_{net} - q''_{loss};$$

$$q''_{net} = \alpha_{eff} (q''_{ext} + q''_{flame}) - \varepsilon_{eff} \sigma (T_S^4 - T_\infty^4) - h_{conv} (T_S - T_\infty),$$

где  $q''_{net}$  – чистый поток тепла к фронтальной поверхности;  $q''_{loss}$  – потеря тепла на изоляцию;  $\alpha_{eff}$  и  $\varepsilon_{eff}$  – среднее эффективное поглощение и испускание;  $q''_{ext}$  – фиксированный поток тепла от конуса нагревателя;  $\sigma$  – константа Стефана-Больцмана;  $T_S$  и  $T_\infty$  – температура передней поверхности и температура окружающей среды;  $q''_{flame}$  – поток тепла от пламени к передней поверхности (в представленной модели принято значение тепловой поток 10 кВт/м<sup>2</sup>).

Таблица. Сравнение моделей

Условия эксперимента:	Модель С. Лаутенбергера	Модель Н. Лию и Х. Нию	Модель Ю. Дина и др.
оборудование/анализатор	Конический калориметр	Термогравиметрический анализ	Конический калориметр
образец древесины сосны	В виде куба со стороной 3,8 см	10±0,5 мг	10x10 см толщиной 2, 5, 12, 20 мм
атмосфера	Азот, 10,5 % кислорода, воздух	Сначала азот, потом воздух	Воздух
мощность нагрева	25, 40 кВт/м <sup>2</sup>	Нагрев 10, 15, 20 С/мин	20, 40, 60, 80 кВт/м <sup>2</sup>
Место проведения измерений	Передняя поверхность, тыльная сторона, глубина 5, 10, 15 мм	–	Передняя поверхность, тыльная сторона
Алгоритм оптимизации	Genetic Algorithms	Genetic Algorithms и Non-linear fitting algorithm	Shuffled Complex Evolution
Реакции	<p><u>Реакции гетерогенной фазы:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. влажная древесина <math>\rightarrow v_{dw}</math> сухая древесина + <math>v_{H_2O}</math> вода</li> <li>2. сухая древесина <math>\rightarrow v_{char}</math> уголь + <math>v_{tp}</math> термический пиролизат</li> <li>3. сухая древесина + <math>v_{O_2dw}</math> O<sub>2</sub> <math>\rightarrow v_{char}</math> уголь + <math>v_{op}</math> окисленный пиролизат</li> <li>4. уголь + <math>v_{O_2char}</math> O<sub>2</sub> <math>\rightarrow v_{ash}</math> зола + <math>v_{cop}</math> продукты окисления угля</li> </ol> <p><u>Реакции гомогенной фазы:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. термический пиролизат – <math>y_{g,4,1}</math> O<sub>2</sub> <math>\rightarrow y_{g,7,1}</math> продукты окисления пиролизата</li> <li>2. окисленный пиролизат – <math>y_{g,4,2}</math> O<sub>2</sub> <math>\rightarrow y_{g,7,2}</math> продукты окисления пиролизата</li> </ol>	<p><u>Реакции с псевдо-компонентами:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. S<sub>C_V</sub> <math>\rightarrow</math> V<sub>C</sub></li> <li>2. S<sub>H_V</sub> <math>\rightarrow</math> V<sub>H</sub></li> <li>3. S<sub>L_H</sub> <math>\rightarrow</math> V<sub>L</sub></li> <li>4. S<sub>NV</sub> <math>\rightarrow</math> S<sub>R</sub> <math>\rightarrow</math> V<sub>R</sub></li> </ol>	<p><u>Реакция дегидратации:</u> влага <math>\rightarrow</math> пар</p> <p><u>Реакция пиролиза:</u> древесина <math>\rightarrow</math> уголь + пиролизат</p>
Факторы, влияние которых на окислительный пиролиз рассматривалось в модели	Влажность древесины, окисление древесины и угля, кинетика химических реакций	Кинетика химических реакций	Влажность древесины, окисление угля, тепловыделение пламени, кинетика химических реакций
Особенность модели	Рассматриваются реакции внутри разлагающейся древесины	Реакции пиролиза и горения совмещены в единую кинетическую модель	Реакция окислительного пиролиза древесины выражена одним уравнением



## Сравнение экспериментальных и смоделированных данных

Для анализа результатов моделирования для примера продемонстрированы некоторые экспериментальные и расчетные зависимости.

В модели Grupo кривая потери массы и смоделированная кривая качественно похожи (рис. 4 а). Однако после максимума, наблюдается расхождение, прогнозируемые значения меньше экспериментальных на 10–30 %. Авторы объясняют это более высокой скоростью окисления или началом другой реакции, не включенной в схему модели. В работе С. Лаутенбергера показаны также кривые при концентрации кислорода 10,5 %, в атмосфере азота, при нагреве  $25 \text{ кВт/м}^2$ . Кроме того, автор сравнивает оптимизированные свойства методом Генетического алгоритма с более ранними исследованиями древесины сосны [20] и литературными данными. Значения удельной теплоемкости угля, влажной и сухой древесины лежат в пределах диапазона сравнения. Теплопроводность влажной и сухой древесины несколько выше литературных данных, но лежат в близких значениях от данных [20], теплопроводность угля, наоборот, значительно меньше [20], при этом согласуется с литературой. Рассмотрены эффекты влияния гетерогенных и гомогенных реакций на пиролиз. Отмечено, что по результатам моделирования гомогенные реакции начинают оказывать влияние на температуру поверхности, когда она приближается к  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Исходя из эксперимента, автор считает, что в условиях окислительного пиролиза газофазные реакции могут происходить внутри пор или пустот и таким образом вносят вклад в общее тепловыделение.

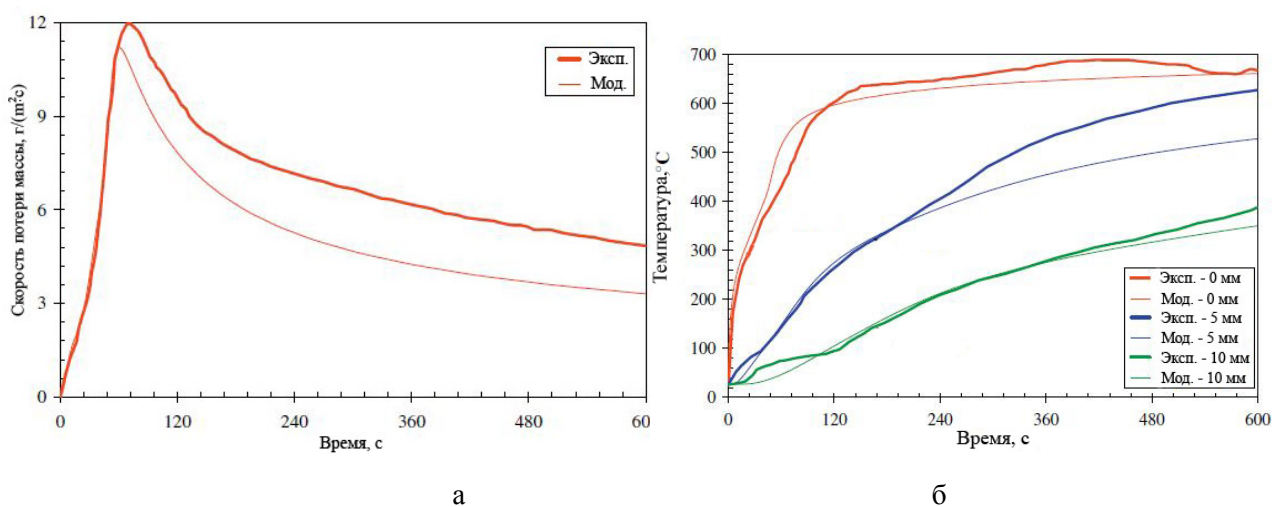


Рис. 4. Экспериментальные и смоделированные кривые:  
а) общей потери массы; б) температур на разных глубинах (образца древесины сосны при нагреве  $40 \text{ кВт/м}^2$  на воздухе) [11]

На рис. 5 представлены термогравиметрические/дифференциально-термические кривые (ТГ/ДТГ) полученные экспериментальным путем и смоделированные Н. Лию и Х. Нию. Кинетическая модель с одной системой кинетических параметров привела к высокой степени совпадения при всех трех режимах нагрева. Рассчитанные энергии активаций целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина сопоставимы со значениями в работе [17]. Кинетическая модель подтвердила высокую надежность.

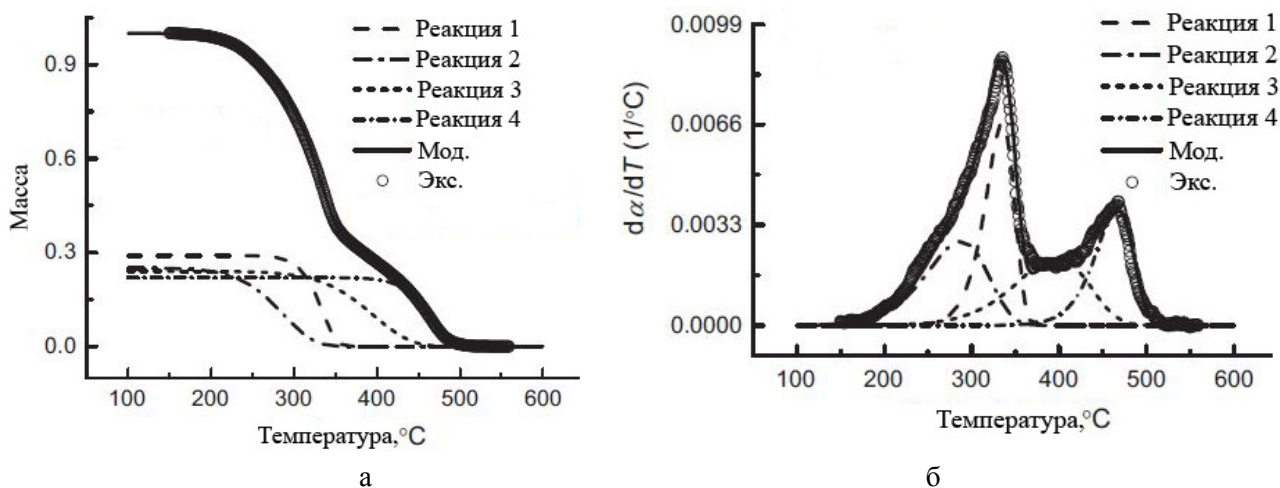


Рис. 5. Экспериментальные и смоделированные ТД кривые (а) и ДТГ кривые (б) горения древесины сосны на воздухе при скорости нагрева 20 °С/мин [15]

Авторы модели Ю. Дин и др. сравнивают прогнозируемые результаты с экспериментальными данными [21]. По рис. 6 а видно, что в целом измеренные и рассчитанные температуры поверхности образца хорошо согласуются. Отклонение, присутствующее на передней поверхности, по мнению авторов, может быть вызвано неким другим значением теплового излучения пламени (в модели использовано фиксированное значение 10 кВт/м<sup>2</sup>) или его колебаниями в течение процесса горения. Кроме того, могут присутствовать приборные погрешности, как пульсация излучения теплового потока от самого конуса нагревателя [22]. На тыльной стороне тепло пламени и нагревателя оказывает незначительное влияние на температуру поверхности, здесь ее изменение связано с теплопроводностью, пиролизом и теплом окисления, поэтому наблюдается лучшее совпадение кривых. На рис. 6 б показана общая конверсия материала в зависимости от времени. Можно отметить высокую степень совпадения кривых, особенно в первые 200 сек., предсказанные значения согласуются с экспериментальными лучше, чем в работе [21].

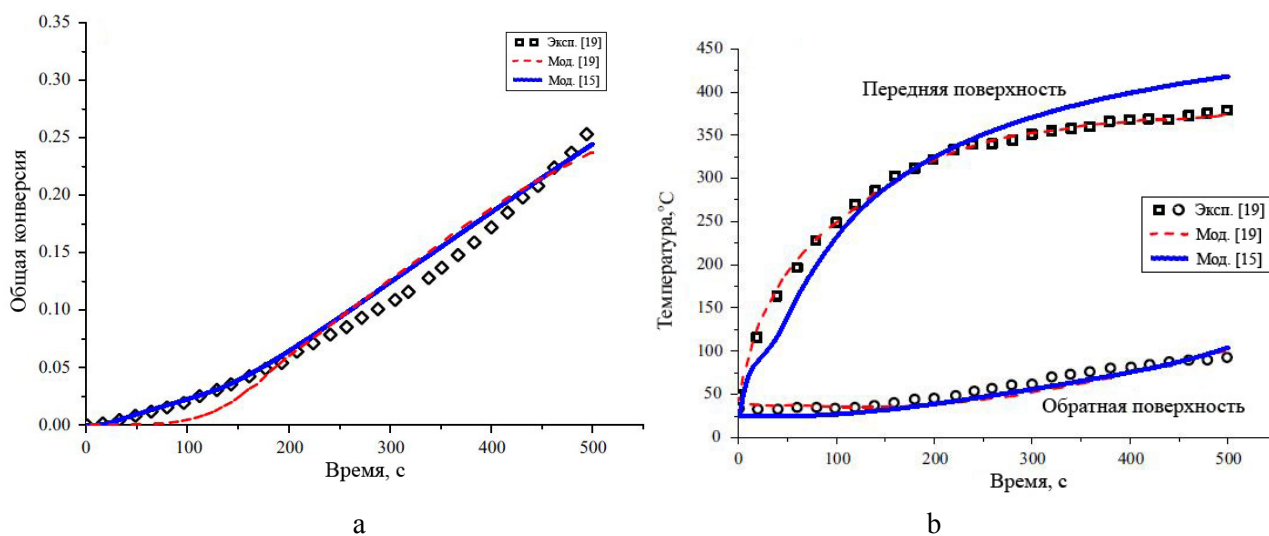


Рис. 6. Экспериментальные и смоделированные кривые температуры на передней и тыльной поверхности и общей потери массы образцов древесины сосны [14]

Следует отметить, что при моделировании термического разложения древесины пристальное внимание уделяется кинетике химических реакций. Причем количество рассматриваемых реакций процесса деструкции может варьироваться от одной до шести. Как показал анализ, назначение большого количества входных параметров не гарантирует высокую степень согласованности с экспериментальными данными. В то же время нельзя ограничиваться лишь предсказанием кинетики химических реакций.

Эффекты окисления в реакциях горения древесины играют значительную роль, что отражается в моделях. В одних работах авторы ограничиваются расчетами изменения масс при окислении угля, в других учитывается экзотермичность реакций взаимодействия с кислородом. Можно отметить отсутствие в моделях расчетов по физико-механическим процессам древесных материалов при нагреве. Главный недостаток заключается в том, что эмпирические модели ограничены условиями эксперимента.

### Литература

1. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis / M. Amutio [et. al.] // *Fuel*. 2012. № 95. С. 305–311.
2. Smouldering of pine wood: kinetics and reaction heats / A. Anca-Couce [et. al.] // *Combustion and Flame*. 2012. № 159. С. 1708–1719.
3. Chaos M., Khan M.M., Dorofeev S.B. Pyrolysis of corrugated cardboard in inert and oxidative environments // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2013. № 4. С. 2583–2590.
4. Chen H., Zhao W., Liu N. Thermal analysis and decomposition kinetics of Chinese forest peat under nitrogen and air atmospheres // *Energy Fuels*. 2011. № 25. С. 797–803.
5. Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis: degradation behavior, carbon oxide production and heat properties / Y. Su [et. al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012. № 98. С. 137–143.
6. Blasi C.Di. Modeling intra- and extra-particle processes of wood fast pyrolysis // *AIChE Journal*. 2002. № 48 (10). С. 2386–2397.
7. Park W.C., Atreya A., Baum H.R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis // *Combustion and Flame*. 2010. № 157. С. 481–494.
8. Capart R., Khezami L., Burnham A.K. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose // *Thermochimica Acta*. 2004. V. № 417. С. 79–89.
9. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse / G. Varhegyi [et. al.] // *Energy Fuels*. 1989. № 3. С. 329–335.
10. Generalized pyrolysis model for combustible solids. URL: <http://code.google.com/p/группа> (дата обращения: 20.10.2015).
11. Lautenberger C., Fernandez-Pello C. A model for the oxidative pyrolysis of wood // *Combustion and Flame*. 2009. № 156. С. 1503–1513.
12. FireFOAM Code. URL: <https://github.com/fireFoam-dev/> (дата обращения: 20.10.2015).
13. OpenFOAM. URL: <http://www.openfoam.com/> (дата обращения: 20.10.2015).
14. Din Y., Wang C., Lu S. Modeling the pyrolysis of wet wood using FireFOAM // *Energy Conversion and Management*. 2015. № 98. С. 500–506.
15. Liu N., Niu H. Thermal decomposition of pine branch: Unified kinetic model on pyrolytic reactions in pyrolysis and combustion // *Fuel*. 2015. № 160. С. 339–345.
16. Branca C., Blasi C.Di. Global interinsic kinetics of wood oxidation // *Fuel*. 2004. № 83. С. 81–87.
17. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using tg-ftir analysis / M.X. Fang [et. al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006. № 77. С. 22–27.
18. Conesa J.A., Domene A. Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions // *Thermochimica Acta*. 2011. № 523. С. 176–181.

19. Branca C., Albano A., Blasi C.Di. Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization // *Thermochimica Acta*. 2005. № 429. C. 133–141.
20. A modified model of pyrolysis for charring materials in fire / L. Yang [et. al.] // *International Journal of Engineering Science*. 2002. № 40. C. 1011–1021.
21. Modeling pyrolysis of wet wood under external heat flux / D. Shen [et. al.] // *Fire Safety Journal*. 2007. № 42. C. 210–217.
22. Prediction of the burning rates of charring polymers / S.I. Stoliarov [et. al.] // *Combustion and Flame*. 2010. № 157. C. 2024–2034.