

периода. Подобная перестройка структуры пульсаций отмечена в [7] в связи с потерей устойчивости одномерного автоколебательного режима горения и в [8] при переходе от стационарного горения к хаотическому методом бифуркаций Хопфа, когда параметр, связанный с энергией активации, превышал критическое значение. Скорость волны горения в [7, 8] определялась по перемещению  $\eta = 0,5$ .

Таким образом, прослежено вызванное теплотерями изменение динамики пульсаций скорости движения фронта реакции и расходящейся с ним изолинии  $\eta = 0,5$ . Отметим, что среднее значение скорости распространения тепловой волны на пределе горения  $u_{lim}$  понижается меньше чем в  $\sqrt{e}$  раз по сравнению с адиабатической и не укладывается в шкалу [6] для предельной скорости стационарного горения;  $u_a/u_{lim} \approx 1,26$ .

Автор глубоко признательна светлой памяти А. Г. Струниной, привлеченной ее вниманием к проблеме пространственной перестройки режимов безгазового горения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фирсов Ф. Н., Шкадинский К. Г. О горении безгазовых составов при наличии теплопотерь // ФГВ.— 1987.— 23, № 3.— С. 46—52.
2. Александров В. В., Давыденко А. А., Коваленко Ю. А. и др. О влиянии двумерности фронта при теплопотерях на пределы стационарного безгазового горения // Там же.— № 2.— С. 70—80.
3. Дворянkin А. В., Струнина А. Г. К вопросу о нестационарном горении термитных систем // Там же.— 1991.— 27, № 2.— С. 41—46.
4. Копелиович Б. Л., Нестеров А. К. Зажигание и горение безгазовой смеси в отводящей тепло цилиндрической оболочке // Там же.— 1989.— 25, № 5.— С. 5—8.
5. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Там же.— 1971.— 7, № 1.— С. 19—28.
6. Рыбанин С. С., Соболев С. Л. Скорость и пределы горения термически толстого слоя конденсированного вещества при теплообмене с инертной средой // Там же.— 1989.— 25, № 5.— С. 16—25.
7. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. Автоколебательное распространение фронта горения в гетерогенных конденсированных средах // Там же.— 1973.— 9, № 5.— С. 613—626.
8. Bayliss A., Matkowsky B. J. Two routes to chaos in condensed phase combustion // SIAM J. Appl. Math.— 1990.— 50, N 2.— P. 437—459.

220328, г. Минск,  
Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова

Поступила в редакцию 11/1 1993,  
после доработки — 29/III 1993

УДК 541.126

Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков, Л. П. Андриенко, Г. Б. Манелис

### КИНЕТИКА ТЕПЛОТЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Установлены кинетические закономерности и определены температурные зависимости констант скоростей термического разложения целлюлозы различного биологического происхождения и формы. Проанализирована возможность протекания термодеструкции целлюлозы в режиме горения без участия кислорода.

Кинетические параметры термического разложения целлюлозы исследовались во многих работах, например [1—4], главным образом в открытых системах и неизотермических условиях методами термического анализа. Так как эта реакция сложная и в зависимости от условий проведения процесса может идти по ряду параллельных и последовательных путей, ее кинетические характеристики в разных экспериментах заметно различаются (например, энергия активации разложения по разным оценкам меняется от 100 до 260 кДж/моль). Изменение температуры сильно влияет не только на скорость процесса, но и на глубину протекания пиролиза, по этой

© Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков, Л. П. Андриенко, Г. Б. Манелис, 1993.

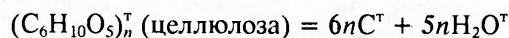
причине в неизотермических условиях энергия активации может быть сильно завышена.

В работе поставлена задача исследовать кинетику выделения тепла и тепловые эффекты при изотермическом разложении целлюлозы в условиях, исключающих сублимацию промежуточных продуктов пиролиза. Эти данные важны для понимания механизма горения содержащих целлюлозу материалов.

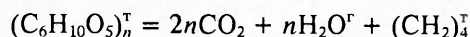
На основе литературных данных, из многообразия реакций разложения целлюлозы можно выделить два основных пути:

1) деполимеризация целлюлозной цепи с образованием левоглюкозана и его выделением в газовую фазу. При проведении реакции в вакууме с откачкой образующихся продуктов этот путь является препаративным методом получения левоглюкозана. Такая реакция не может привести к выделению тепла в системе, если исключены вторичные термические превращения левоглюкозана. Твердые целлюлоза и левоглюкозан имеют близкие значения стандартных энтальпий образования [5, 6], поэтому переход целлюлозы в газообразный левоглюкозан будет идти с поглощением тепла, близким к теплоте испарения левоглюкозана;

2) термическая деструкция целлюлозного звена с образованием в основном  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и коксового остатка. Такой процесс должен сопровождаться значительным выделением тепла и может играть существенную роль в горении целлюлозы. На основе величины  $\Delta H_f^0$  целлюлозы [6] можно рассчитать, что для реакции



тепловой эффект разложения  $\sim 1600$  кДж/кг, а для другого возможного предельного уравнения разложения



теплота распада  $\sim 1200$  кДж/кг.

Конечно, в реальных условиях при относительно низких температурах (200—250 °С) деструкция не идет столь глубоко, тепла выделяется меньше и образуется много смолоподобных продуктов частичной деструкции целлюлозы. Характерное для крахмала и низкомолекулярных сахаров брожение с образованием спирта и  $CO_2$  для целлюлозы практически не идет, но и этот процесс должен сопровождаться выделением тепла. Так как энтальпии образования твердых левоглюкозана и целлюлозы близки, вторичные термические превращения левоглюкозана до тех же продуктов будут идти с близкими теплотами независимо от образования газообразного левоглюкозана в качестве промежуточного продукта. Если исключить удаление газообразного левоглюкозана и других летучих продуктов из зоны реакции, процесс будет идти в направлении дегидратации и карбонизации целлюлозы с соответствующим выделением тепла, а кинетические закономерности будут определяться совокупностью скоростей разложения целлюлозы и левоглюкозана по различным путям. Именно такие условия реализованы в данной работе.

Кинетика тепловыделения при термическом разложении целлюлозы изучалась на микрокалориметре ДАК-1-2 [7] в стеклянных ампулах, предварительно вакуумированных и запаянных, полностью термостатированных в ячейке микрокалориметра и поэтому исключающих как выделение каких-либо продуктов за пределы калориметрической ячейки, так и их конденсацию на более холодных частях ампулы. Отдельные эксперименты выполнены в открытых ампулах при атмосферном давлении воздуха. Исследовались различные воздушно-сухие (влажность 7—8 %) образцы целлюлозы, выпускаемые промышленностью: хлопковая (ХЦ), древесная в форме бумаги (РБ) и для химической переработки в форме жгутиков (ЦА), а также микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ).

Примеры полученных скоростных кривых тепловыделения показаны на рис. 1. Для всех образцов, кроме МКЦ, реакция была изучена в диапазоне

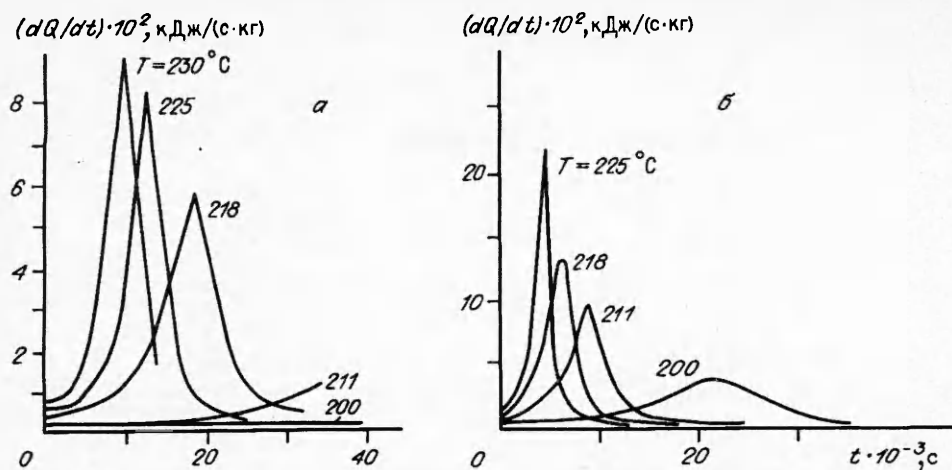


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от времени при разложении ХЦ (а) и РБ (б).

температур  $T = 200 \div 233$  °С, она идет с существенным самоускорением и может быть описана уравнением автокатализа первого порядка:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 Q_n (1 - \eta) + k_2 Q_n \eta (1 - \eta).$$

Здесь  $\eta = \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt / Q_n$  — текущая глубина превращения;  $Q_n$  — полный тепловой эффект разложения, полученный интегрированием кинетической кривой.

Зависимость констант  $k_1$  и  $k_2$  от температуры имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \text{РБ: } k_1 &= 10^{7.7} \exp(14\,000/T) \text{ с}^{-1}, \\ k_2 &= 10^{9.5} \exp(-14\,500/T) \text{ с}^{-1}; \\ \text{ХЦ: } k_1 &= 10^{6.3} \exp(-13\,000/T) \text{ с}^{-1}, \\ k_2 &= 10^{8.0} \exp(-13\,000/T) \text{ с}^{-1}; \\ \text{ЦА: } k_1 &= 10^{7.1} \exp(-13\,500/T) \text{ с}^{-1}, \\ k_2 &= 10^{9.2} \exp(-14\,000/T) \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

Как абсолютные значения скоростей, так и энергии активации разложения этих образцов целлюлозы мало различаются между собой и заметно ниже, чем в большинстве опубликованных ранее работ, что, очевидно, связано с исключением в используемой методике всех реакций сублимации. Близки между собой и значения энергий активации начальной и автокаталитической стадий, что позволяет сделать предположение о постоянстве ведущей стадии на протяжении всего процесса.

Для МКЦ начальная скорость тепловыделения приблизительно в 100 раз выше, чем для других изучавшихся образцов, а ускорения нет, скоростная кривая описывается кинетическим уравнением первого порядка. Разложение МКЦ исследовано в диапазоне температур 147,5—172 °С, зависимость константы скорости  $k_1$  от температуры имеет вид

$$k_1 = 10^{12.1} \exp(-15\,800/T) \text{ с}^{-1}.$$

Тепловой эффект разложения всех исследованных образцов определялся интегрированием скоростной кривой тепловыделения. Получено  $Q_n = 580 \pm \pm 40$  кДж/кг, причем образующаяся вода выделяется в газовую фазу. Это значение ниже расчетных величин для полного разложения до углерода, что соответствует разложению с образованием значительного количества промежуточных продуктов. При более высоких температурах может иметь место дополнительное разложение с выделением тепла.

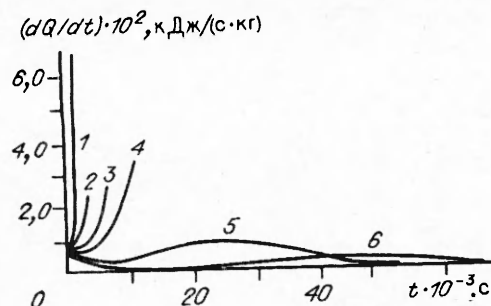


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения от времени при разложении ХЦ при  $T = 231,8$  °С.

$\frac{m}{V} \cdot 10^3$ , кг/дм<sup>3</sup>: 1 – 110, 2 – 73, 3 – 60, 4 – 34, 5 – 10, 6 – 6.

На рис. 2 приведены скоростные кривые тепловыделения при термическом распаде целлюлозы ХЦ. При близких начальных скоростях степень самоускорения растет с увеличением  $m/V$ , что соответствует повышению парциального давления продуктов разложения в ампуле. Эти эксперименты свидетельствуют о катализе распада газообразным конечным продуктом. В то же время, хотя и более слабое, но вполне заметное самоускорение есть и при очень малых  $m/V$ , когда газообразные продукты практически не накапливаются, т. е. частично ускорение определяется и накоплением конденсированных продуктов. Можно предполагать, что ускорение определяется прежде всего накоплением воды и  $\text{CO}_2$  с развитием кислотного гидролиза и последующим распадом образующейся глюкозы.

Действительно, глюкоза в таких условиях распадается с несколько более высокой скоростью и с самоускорением, ее накопление должно приводить к увеличению скорости тепловыделения. В то же время очевидно, что и частично деструктурированная целлюлоза (например МКЦ, полученная из обычной целлюлозы кислотной деструкцией аморфных областей) разлагается с более высокой скоростью, и это может быть причиной самоускорения реакции при малых  $m/V$ . При проведении реакции в открытой ампуле при доступе кислорода воздуха кинетические закономерности изменяются относительно слабо, но теплота реакции возрастает до 4500 кДж/кг и более, что связано со вторичными процессами окисления продуктов деструкции целлюлозы.

Таким образом, целлюлоза способна к термическому разложению со значительным выделением тепла и достаточно высокими скоростями. Вообще следует отметить, что целлюлоза имеет максимальное тепло-содержание среди рассматриваемых продуктов. Энтальпия образования системы  $6\text{C}^{\text{T}} + 6\text{H}_2\text{O}^{\text{r}} = -1447$  кДж, при переходе к системе  $\frac{1}{n} [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n^{\text{T}}$  (целлюлоза) +  $\text{H}_2\text{O}^{\text{r}}$  она возрастает до  $-(1190-1205)$  кДж, а при дальнейшем присоединении воды с образованием глюкозы энтальпия образования уменьшается до  $-1270$  кДж. Поэтому как термическое разложение целлюлозы с выделением воды, так и ее гидролиз с расходом воды идут с выделением тепла, при образовании жидкой воды (вместо газообразной) теплоты реакций станут еще выше. Термическое разложение глюкозы на углерод и воду также должно идти с выделением  $\sim 1000$  кДж/кг, в реальных экспериментах при неполной деструкции выделяется  $\sim 400$  кДж/кг. Существенное выделение тепла при деструкции целлюлозы создает предпосылки для протекания такого процесса в режиме горения без участия кислорода. Действительно, теплота и скорость разложения целлюлозы выше, чем исследовавшийся ранее образец нитроаммофоски [8], способность которой к медленному «сигарообразному» горению установлена экспериментально, причем все тепловыделение определяется разложением аммиачной селитры, являющейся окислителем; кислород воздуха в ее разложении не участвует. У нитроаммофоски теплота разложения 520 кДж/кг, что дает адиабатический разогрев от 20 до 320 °С без учета сублимации аммиачной селитры, что приведет к уменьшению реальной температуры, константа скорости распада при этом  $4 \text{ с}^{-1}$ . Для МКЦ теплота разложения 580 кДж/кг, температура адиабатического разогрева 350 °С, константа скорости распада  $10 \text{ с}^{-1}$ , а возможность сублимации ниже, чем у селитры.

Для изучения горения целлюлозы в таких условиях необходимо организовать эксперименты в атмосфере, не содержащей кислорода, на образцах достаточно большого диаметра, превышающего критический диаметр горения. Для горения нитроаммофоски использовались образцы массой 4 кг и диаметром ~10 см, из-за низкой теплопроводности целлюлозы ее критический диаметр горения может оказаться существенно больше в связи с необходимостью образования широкой зоны прогрева. Возможность такого самоподдерживающегося горения целлюлозы имеет большое значение для пожаров больших масс материалов, содержащих целлюлозу, в первую очередь для подземного горения торфа и горения больших буртов хлопка. Достаточно большой очаг горения может распространяться по веществу без подвода к нему кислорода, что должно сильно затруднять тушение пожара, как это и имеет место при горении торфяников. Кроме того, учет такой экзотермической реакции во фронте горения в конденсированной фазе необходим для правильного понимания механизма горения содержащих целлюлозу материалов.

Итак, в работе исследованы кинетические закономерности и определены температурные зависимости констант скоростей термического разложения целлюлозы различной природы и формы. Показана возможность протекания термодеструкции целлюлозы в режиме горения без участия кислорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bradbary A. G. W., Sakai J., Shafizaden F. A kinetic model for pyrolysis cellulose // J. Appl. Polym. Sci.— 1979.— 23, N 11.— P. 3271—3280.
2. Philipp B. Degradation of cellulose — mechanisms and applications // Pure and Appl. Chem.— 1984.— 56, № 3.— P. 391—402.
3. Bilbao R., Arauzo J., Millera A. Kinetics of thermal decomposition of cellulose. Pt I. Influence of experimental conditions // — Thermochim. Acta.— 1987.— 120.— P. 121—141.
4. Николаева Н. Е., Малиновская Г. К., Горянов В. М. Кинетика неизотермического разложения целлюлозы // ЖПХ.— 1984.— 57, № 19.— С. 2143—2146.
5. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений.— М.: Мир, 1971.— С. 807.
6. Jessup R. S., Prosen E. J. Heats of combustion and formation of cellulose and nitrocellulose (cellulose nitrate) // J. Res. Natl. Bur. Std.— 1950.— 44.— P. 387—393.
7. Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Машкинов Л. Б. и др. Дифференциальные автоматические калориметры (ДАК) различного назначения // Шестая Всесоюз. конф. по калориметрии.— Тбилиси; Мецниереба, 1973.— С. 539—543.
8. Рубцов Ю. И., Мошковиц Е. Б., Стрижевский И. И. и др. Термическое разложение нитроаммофоски // ЖПХ.— 1985.— 58, № 11.— С. 2413—2417.

142432, п. Черноголовка,  
Институт химической физики  
в Черноголовке РАН

Поступила в редакцию 23/Х 1992,  
после доработки — 16/II 1993

УДК 536.46 + 536.24

*В. В. Несмелов*

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПА НАГРЕВА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОПЕРЕНОСА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛЬНОГО УГЛЕПЛАСТИКА

Методами электротермографического и термогравиметрического анализа исследован углепластик на основе фенольного связующего в диапазоне скоростей нагрева до ~150 К/с. Определены термокинетические константы реакции термического разложения и теплофизические характеристики материала в зависимости от температуры отжига. Показано, что увеличение темпа нагрева приводит к смещению температурных зависимостей теплоемкости и теплопроводности углепластика в область высоких температур. Результаты обобщены в виде универсальных зависимостей, позволяющих при математическом моделировании процессов термического разрушения теплозащитных покрытий учитывать смещение теплофизических параметров через изменение плотности материала в процессе термической деструкции.

© В. В. Несмелов, 1993.