

## Results of Study Focusing on the Activation Energy and Mass Loss of Selected Coniferous Wood Species

### Výsledky štúdie so zameraním na aktivačnú energiu a úbytku na hmotnosti vybraných ihličnatých drevín

Rastislav Veľas<sup>1\*</sup>, Dominik Špilák<sup>2</sup>, Danica Kačíková<sup>3</sup>, Andrea Majlingová<sup>4</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> 1, 2, 3, 4 Technical University in Zvolen, Faculty of Wood Sciences and Technology, Department of Fire Protection and Safety, Slovakia, e-mail: [xvelasr@is.tuzvo.sk](mailto:xvelasr@is.tuzvo.sk), [xspilakd@is.tuzvo.sk](mailto:xspilakd@is.tuzvo.sk), [kacikova@is.tuzvo.sk](mailto:kacikova@is.tuzvo.sk), [majlingova@tuzvo.sk](mailto:majlingova@tuzvo.sk)

\* Corresponding author: [xvelasr@is.tuzvo.sk](mailto:xvelasr@is.tuzvo.sk)

*Original scientific paper*

*Received: October 18, 2019; Accepted: December 02, 2019; Published: December 31, 2019*

#### Abstract

The paper is focusing the calculation of the values of activation energy needed to ignite selected coniferous trees (Norway spruce, European silver fir, Scotch pine) using the Arrhenius equation. A total of 10 samples from each species were tested. The lowest air temperature at which the sample ignited within 600 s was recorded as the spontaneous ignition temperature. The spontaneous ignition temperature was determined according to STN ISO 871: 2010. For the statistical dependence between the induction period and the inverse value of the thermodynamic temperature, exponential equations were derived from the measured values. The pre-exponential factor in the derived equations was numerically identical to the pre-exponential factor  $A$  required to calculate the ignition activation energy. Mass loss data of individual wood species were obtained using the non-standard method. The results of measurements showed that the activation energy values of the tested conifer species were in the range of  $53,661 \pm 3,490 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Also, differences in mass loss during the thermal loading of individual tree species were found. The results showed that the greatest mass loss was achieved in the Scotch pine (59.04 %).

**Keywords:** Activation energy; Coniferous wood; Mass loss; Spontaneous ignition temperature

#### 1 Introduction

In many countries, forest biomass is the best choice in terms of its potential compared to other renewable energy sources [1]. Of the lignocellulosic materials, wood is beneficially used because of its high density (high energy content per volume), low ash content and low nitrogen content [2]. Knowledge of the thermal properties of biomass is also important in terms of fire protection [3]. For this reason, fire initiation is a key phase. It results from the fact that without initiation, the fire cannot occur [4]. Significant effects on the combustion process, fire initiation and thermal degradation of lignocellulosic materials have activation energy of the material [3]. Generally, the activation

#### 1 Úvod

V mnohých krajinách je lesná biomasa v porovnaní s inými obnoviteľnými zdrojmi energie najlepšou voľbou z hľadiska jej potenciálu [1]. Z lignocelulóзовých materiálov sa drevo výhodne používa pre svoju vysokú hustotu (vysoký energetický obsah na objem), nízkemu obsahu popola a nízkemu obsahu dusíka [2]. Vynímajúc poznatkami o dostupných zdrojoch biomasy na energetické využitie sú informácie o tepelných vlastnostiach materiálu dôležité aj z hľadiska protipožiarnej ochrany [3]. Z tohto hľadiska je iniciácia požiaru kľúčovou fázou. Vyplýva to zo skutočnosti, že ak nedôjde k iniciácii, nemôže dôjsť k samotnému požiaru [4]. Významný

energy can be defined as the minimum quantity of energy which the reacting wood must possess in order to undergo a specified reaction. The most frequently tested properties of wood materials are the flash point temperature and the spontaneous ignition temperature [4]. These parameters together with the induction period are required for the evaluation of materials in terms of fire dynamics under thermal loading (fire initiation) [5]. Also the activation energy values are closely related to the process of efficient industrial combustion of fuel - biomass.

The main goal of this paper was to calculate the values of activation energy needed to ignite selected coniferous trees (Norway spruce, European silver fir, Scotch pine) using the Arrhenius equation. We completed the study with mass loss data of individual wood species.

## 2 Material and Methods

For the research were used samples of the coniferous trees from the territory of the University Forest Enterprise of the Technical University in Zvolene.

The spontaneous ignition temperature was determined according to STN ISO 871: 2010 in a hot air furnace using a modified test procedure. Samples in the solid form measuring 20 x 20 x 10 mm and weighing  $2.0 \text{ g} \pm 0.2 \text{ g}$  were used. All samples were dried in a hot-air oven to a moisture content of  $9.27\% \pm 0.94\%$ . The density of individual wood species was as follows: Norway spruce ( $455.06 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), Scotch pine ( $526.17 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) and European silver fir ( $454.08 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Prior to the tests, the samples were conditioned at  $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $50\% \pm 5\%$  relative humidity for 40 hours according to ISO 291: 2008.

A total of 10 samples from each species were tested. The lowest air temperature at which the sample ignited within 600 s was recorded as the spontaneous ignition temperature [6,7].

The ignition time was determined using the Setchkin Furnace test. First, the minimum spontaneous ignition temperature and the time to ignition were derived. Subsequently, the temperature was increased by 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100  $^\circ\text{C}$  from the initially determined spontaneous ignition temperature. The ignition time was measured for each wood

vplyv na proces spaľovania, iniciáciu požiaru a tepelnú degradáciu lignocelulóзовých materiálov má údaj týkajúci sa aktivačnej energie materiálu [3]. Vo všeobecnosti možno aktivačnú energiu definovať ako minimálne množstvo energie, ktoré je potrebné na uskutočnenie chemickej reakcie. Medzi najčastejšie testované vlastnosti pri drevných materiáloch patrí teplota vznietenia a teplota vzplanutia [4]. Tieto parametre spolu s indukčnou periódou sú nevyhnutné pre hodnotenie materiálov z hľadiska dynamiky požiaru pri ich tepelnom zaťažení, t.j. pri iniciácii požiaru [5]. Taktiež hodnoty aktivačnej energie úzko súvisia s procesom účinného priemyselného spaľovania paliva – biomasy.

Cieľom tejto práce bol výpočet hodnôt aktivačnej energie potrebnej na vznietenie vybraných ihličnatých drevín (smrek obyčajný, jedľa biela, borovica lesná) pomocou Arrheniovej rovnice. Štúdiu sme doplnili údajmi o úbytku na hmotnosti jednotlivých druhov drevín.

## 2 Materiál a metodika

Na výskum boli použité vzorky ihličnatých drevín zo záujmového územia Vysokoškolského lesníckeho podniku Technickej univerzity vo Zvolene.

Teplota vznietenia bola stanovená podľa STN ISO 871: 2010 v teplovzdušnej peci pomocou modifikovaného skúšobného postupu. Použili sa vzorky vo forme granúl s rozmermi 20 x 20 x 10 mm s hmotnosťou  $2,0 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$ . Všetky vzorky boli vysušené v teplovzdušnej peci na obsah vlhkosti  $9,27\% \pm 0,94\%$ . Hustota jednotlivých drevín bola nasledovná: Smrek obyčajný ( $455,06 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), Borovica lesná ( $526,17 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) a Jedľa biela ( $454,08 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Pred testami boli vzorky kondicionované pri teplote  $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  a relatívnej vlhkosti  $50\% \pm 5\%$  po dobu 40 hodín podľa ISO 291.

Celkovo sa testovalo 10 vzoriek z každej dreviny. Ako teplota vznietenia sa zaznamenala najnižšia teplota vzduchu, pri ktorej sa vzorka zapálila do 10 minút [6,7].

Čas do vznietenia vzorky bol stanovený pomocou testu v teplovzdušnej peci. Najprv bola odvodená minimálna teplota vznietenia a čas do vznietenia vzorky. Následne sa teplota zvyšovala o 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90,

sample at the specified temperature. Each measurement was repeated 5 times and then the time was calculated as an average value.

For the statistical dependence between the induction period and the inverse value of the thermodynamic temperature, exponential equations were derived from the measured values. The pre-exponential factor in the derived equations was numerically identical to the pre-exponential factor  $A$  required to calculate the ignition activation energy.

Mass loss data of individual wood species were obtained using the non-standard method. The method consists in exposing the samples to a thermal load of a 1000 W radiation panel located 30 mm far from the sample for 600 s. The mass loss of the samples (g) was recorded every 10 s.

### 3 Results and Discussion

Table 1 presents the following results, the average value of the induction period, the average value of the spontaneous ignition temperature, the pre-exponential factor  $A$  and the value of the activation energy of the individual species.

100 °C oproti pôvodne stanovenej teplote vznietenia. Čas do zapálenia sa meral pre každú vzorku dreveniny pri stanovenej teplote. Každé meranie bolo opakované 5 – krát a následne sa čas vypočítal ako priemerná hodnota.

Pre štatistickú závislosť medzi indukčnou periódou a inverznou hodnotou termodynamickkej teploty boli z nameraných hodnôt odvodené exponencionálne rovnice. Pre-exponencionálny faktor  $v$  odvodených rovniciach bol numericky totožný s pre-exponencionálnym faktorom  $A$ , ktorý je potrebný na výpočet aktivačnej energie vznietenia.

Údaje o úbytku na hmotnosti jednotlivých drevín boli získané použitím nenormovej metódy. Metóda spočíva vystaveniu vzoriek tepelnému zaťaženiu radiačným panelom s výkonom 1000 W nachádzajúcim sa vo vzdialenosti 3 cm od vzorky po dobu 600 s. Hmotnostná strata vzoriek (g) sa zaznamenávala každých 10 s.

### 3 Výsledky a diskusia

V tabuľke 1 sú uvedené nasledovné výsledky t. j. priemerná hodnota indukčnej periódy, priemerná hodnota teploty vznietenia, pre-exponencionálny faktor  $A$  a hodnoty aktivačnej energie jednotlivých drevín.

**Table 1.** Overview of activation energy and its calculation input parameters values

**Tabuľka 1.** Prehľad aktivačnej energie a hodnoty jej vstupných parametrov výpočtu

Wood species /Drevina	Induction period /Indukčná doba $\tau$ (s)	Spontaneous ignition temperature /Teplota vznietenia $T$ (K)	Pre-exponential factor /Pre-exponenciálny faktor $A$ (-)	Activation energy of spontaneous ignition /Aktivačná energia vznietenia $E_a$ (J·mol <sup>-1</sup> )
Norway spruce /Smrek obyčajný	276	705.48	0.015	57,598
Scotch Pine /Borovica lesná	266	696.39	0.031	52,440
European silver fir /Jedľa biela	288	702.65	0.047	50,944

As shown in Table 1, the Scotch pine reached the lowest induction period, followed by Norway spruce and the European silver fir. Also the lowest spontaneous ignition temperature was reached at Scotch pine followed by European silver fir and the highest temperature was reached at Norway Spruce. The above results shows that the lowest ignition temperature may not immediately mean the lowest activation energy.

Similar results were obtained by Martinka et al. [4]. This study reported the effect of different form of Norway spruce on activation energy. Reported activation energy values were as follows: 44,097 J·mol<sup>-1</sup> (dust sample), 48,106 J·mol<sup>-1</sup> (granular sample) and 59,044 J·mol<sup>-1</sup> (pellet sample). According to the author value of the ignition activation energy appears to be more suitable for evaluating the resistance of materials compared to the spontaneous ignition temperature because method according to STN ISO 871: 2010 allows the determination of the ignition temperature of the sample to the nearest 10 °C, whereas it is possible to measure the basic input quantity for the calculation of activation energy (ignition time) with the accuracy of 1 s.

Other study of the Norway spruce activation energy value were obtained by Zachar et al. [5] where reported value was 67,150 J·mol<sup>-1</sup>, which represents a difference of 14.22%. These differences can be attributed by the complex composition of spruce wood and also the procedure for achieving the individual variables necessary for the calculation of the activation energy according to Arrhenius equation.

Figure 1 shows the mass loss (%) during the thermal load of the sample over 600 s. The development of the curves of the individual samples shows the Scotch pine achieved the greatest mass loss (the balance of 40.96 % of the sample mass), while the smallest mass loss was reported in the Norway spruce (the balance of 46.22 % of the sample mass).

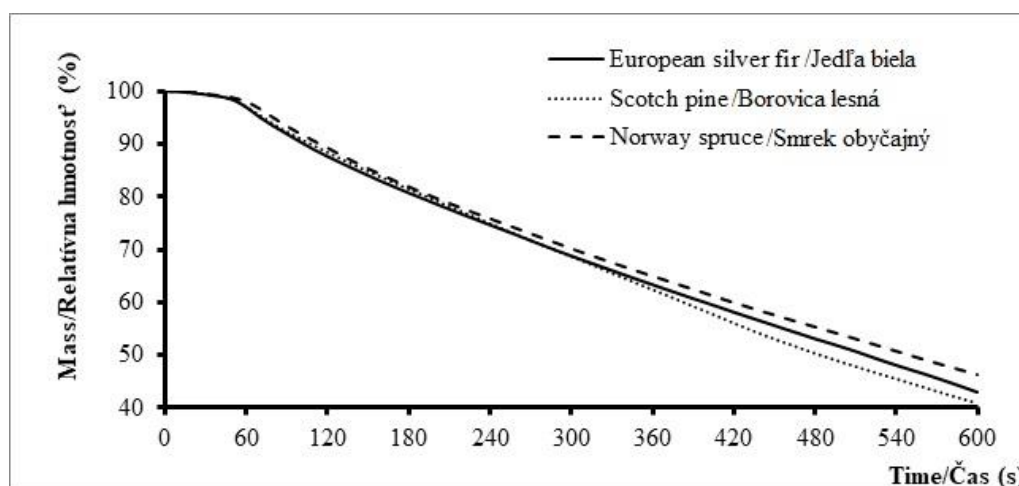
Ako je uvedené v tabuľke 1, najnižší čas vznietenia sa dosiahol pri Borovici lesnej, nasleduje Smrek obyčajný a Jedľa biela. Taktiež najnižšia teplota vznietenia sa dosiahla pri Borovici lesnej, nasledovala Jedľa biela a najvyššia teplota sa dosiahla pri Smreku obyčajnom. Vyššie uvedené výsledky ukázali, že najnižšia teplota vznietenia nemusí okamžite znamenať aj najnižšiu aktivačnú energiu.

Podobné výsledky získal aj Martinka a kol. [4] pri testovaní vplyvu formy smrekového dreva na aktivačnú energiu vznietenia. Ich namerané hodnoty aktivačnej energie boli nasledovné: 44 097 J·mol<sup>-1</sup> (vzorka z prachu), 48 106 J·mol<sup>-1</sup> (vzorka vo forme granule) a 59 044 J·mol<sup>-1</sup> (vzorka vo forme pelety). Ďalej autori uvádzajú, že hodnota aktivačnej energie vznietenia sa pre porovnanie odolnosti materiálov javí ako vhodnejšia v porovnaní s teplotou vznietenia, pretože metóda podľa STN ISO 871: 2010 umožňuje stanovenie teploty vznietenia vzorky s presnosťou na 10 °C, pričom na meranie základnej vstupnej veličiny pre výpočet aktivačnej energie (čas vznietenia) je možné s presnosťou na 1 s.

Iné výsledky hodnôt aktivačnej energie u Smreka obyčajného získali Zachar a kol. [5], kde ich hodnota predstavovala 67 150 J·mol<sup>-1</sup>, čo predstavuje rozdiel 14,22 %. Tieto rozdiely možno pripísať komplexnému zloženiu smrekového dreva a tiež postupu na dosiahnutie jednotlivých premenných potrebných na výpočet aktivačnej energie podľa Arrheniovej rovnice.

Obrázok 1 nám zobrazuje percentuálny priebeh úbytku na hmotnosti počas tepelného zaťaženia vzorky počas 600 s. Vývoj kriviek jednotlivých vzoriek ukazuje, že najväčší úbytok na hmotnosti sa dosiahol u Borovice lesnej (zostatok 40,96 % hmotnosti vzorky), zatiaľ čo najmenšia strata hmotnosti bola zaznamenaná u Smreka obyčajného (zostatok 46,22 % hmotnosti vzorky).



**Figure 1.** Mass loss of tested coniferous wood species**Obrázok 1.** Úbytok na hmotnosti testovaných ihličnatých drevín

#### 4 Conclusions

The results of measurements showed that the activation energy values of the tested conifer species were in the range of  $53,661 \pm 3,490 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Also, differences in mass loss during the thermal loading of individual tree species were found. The results showed that the greatest mass loss was achieved in the Scotch pine (59.04 %), followed by European silver fir (56.97 %) and the wood species with the least mass loss was Norway spruce (53.78 %).

#### Acknowledgments

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency, based on the Agreements no. APVV-17-0005 (35%), APVV SK-CN-2017-0018 (30%), and VEGA Grant Agency under project VEGA 1/0493/18 (35%).

#### References / Literatúra

- [1] Tomáš, O., et al.: Non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of spruce wood in air atmosphere. *Research in Agricultural Engineering*, 2018, 64, (1), pp. 41-46.
- [2] Ding, Y., et al.: Kinetic parameters estimation of pinus sylvestris pyrolysis by Kissinger-Kai method coupled with Particle Swarm Optimization and global sensitivity analysis. *Bioresource technology*, 2019, 293, (122079).
- [3] Majlingová, A., et al.: The analysis of mass loss and activation energy of selected fast-growing tree species and energy crops using the Arrhenius equation. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 2018, 60, (2), pp. 177-188.

#### 4 Záver

Výsledky meraní ukázali, že hodnoty aktivačnej energie u testovaných ihličnatých drevín sa pohybujú v rozsahu  $53\,661 \pm 3\,490,91 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Rovnako boli zistené rozdiely v priebehu úbytku na hmotnosti počas tepelného zaťaženia jednotlivých druhov drevín. Výsledky ukázali, že najväčší úbytok na hmotnosti sa dosiahol u Borovici lesnej (59.04 %), nasleduje Jedľa biela (56.97 %) a drevena s najmenším úbytkom na hmotnosti je Smrek obyčajný (53.78 %).

#### Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol vďaka finančnej podpore Agentúry pre podporu výskumu a vývoja, na základe zmluvy č. APVV-17-0005 (35%), APVV SK-CN-2017-0018 (30%), a grantovej agentúry VEGA, projekt VEGA 1/0493/18 (35%).

[4] Martinka, J., et al.: Influence of spruce wood form on ignition activation energy. *Wood Research*, 2015, 60, (5), pp. 815-822.

[5] Zachar, M., et al.: Comparison of the activation energy required for spontaneous ignition and flash point of the Norway spruce wood and thermowood specimens. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 2017, 59, (2), pp. 79-90.

[6] STN ISO 871: 2010. Plasty. Stanovenie zápalnosti v teplotovzdušnej peci. [Plastics. Determination of ignition temperature using a hot-air furnace].

[7] STN EN ISO 291: 2008. Plasty. Štandardné prostredie na kondicionovanie a skúšanie. [Plastics. Standard atmospheres for conditioning and testing].