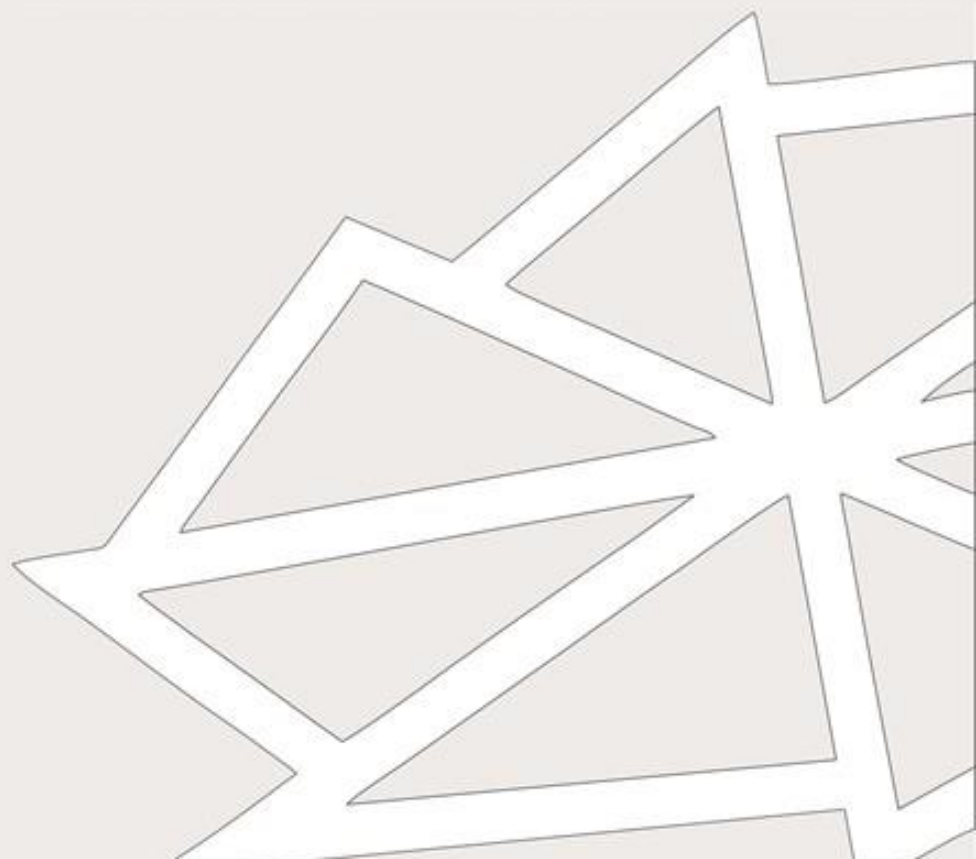


TECHNICAL UNIVERSITY IN ZVOLEN
FACULTY OF WOOD SCIENCES AND TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF FIRE PROTECTION

Δ Delta

FIRE PROTECTION & SAFETY
Scientific Journal

Vol. 13 Iss. 2
December 2019



Delta journal publishes reviewed original scientific papers, review papers, case studies and short communications devoted to research on fire protection and safety, occupational health and safety and protection of persons and property.

Journal topics:

Fire and Its Propagation

- Combustion and Fire Chemistry and Physics
- Fire Behaviour Modelling
- Fire Investigation
- Smoke Control and Combustion Toxicity

Effect of Heat and Fire on Materials and Products

- Fire Properties of Materials
- Fire Testing
- Thermal Stability and Thermal Degradation of Materials and Products

Fire Protection and Fire-Fighting

- Active and Passive Fire Protection Systems and Methods
- Fire-Fighting Equipment and Fire Tactics
- Fire Safety Design of Buildings and Technology
- Rescue Works and Rescue Equipment

Protection of persons, property and environment

- Environmental Impacts of Fires and Accidents
- Fire and Accident Risk Management
- Fire Safety Management
- Interaction Human – Fire – Environment

Occupational Health and Safety

- Injury Investigation Methods
- Safety Engineering

Časopis *Delta* uverejňuje recenzované pôvodné vedecké práce, prehľadové články, prípadové štúdie a krátke oznámenia z oblasti protipožiarnej ochrany a bezpečnosti, bezpečnosti a ochrany zdravia pri práci a ochrany osôb a majetku.

Tematické oblasti časopisu:

Požiar a jeho rozvoj

- Dynamika požiaru
- Chémia a fyzika horenia a požiaru
- Modelovanie správania sa požiaru
- Riadenie dymu a toxicita splođín horenia
- Zisťovanie príčin vzniku požiarov

Vplyv tepla a ohňa na materiály a výrobky

- Požiarne skúšobníctvo
- Požiarotechnické vlastnosti materiálov
- Termická stabilita a termická degradácia materiálov a výrobkov

Protipožiarne ochrana a bezpečnosť

- Požiarne bezpečnosť stavieb a technológií
- Požiarne taktika a hasičská technika
- Systémy a metódy aktívnej a pasívnej protipožiarnej ochrany
- Záchranné práce a záchranná technika

Ochrana osôb, majetku a životného prostredia

- Environmentálne dopady požiarov a havárií
- Interakcia človek – požiar – prostredie
- Manažment požiarnej bezpečnosti
- Manažment rizík vzniku požiarov a havárií

Bezpečnosť a ochrana zdravia pri práci

- Bezpečnostné inžinierstvo
- Metódy zisťovania príčin vzniku úrazov

TECHNICAL UNIVERSITY IN ZVOLEN
FACULTY OF WOOD SCIENCES AND TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF FIRE PROTECTION

Δ Delta

FIRE PROTECTION & SAFETY
Scientific Journal

Vol. 13 Iss. 2
December 2019

Editorial Office of the *Delta* journal / Redakcia časopisu *Delta*

Contact / Kontakt

Technical University in Zvolen

Faculty of Wood Sciences and Technology, Department of Fire Protection, T.G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovak Republic, e-mail: delta@tuzvo.sk, website: <https://kpo.tuzvo.sk/sk/delta-scientific-journal>

Technical Editor / Technický redaktor

Eva FEKIAČOVÁ

Editors / Editori

František KAČÍK, Danica KAČÍKOVÁ, Andrea MAJLINGOVÁ, Jaroslava ŠTEFKOVÁ, Rastislav ŠULEK, Ludmila TEREŇOVÁ

International Editorial Board / Medzinárodná redakčná rada

Editorial Board Chief / Predseda redakčnej rady

Danica KAČÍKOVÁ

Editorial Board Members / Členovia redakčnej rady

Karol BALOG, Slovak University of Technology in Bratislava, Slovak Republic

Andries JORDAAN, University of the Free State, Bloemfontein, South Africa

František KAČÍK, Technical University in Zvolen, Slovak Republic

Omer KUCUK, University Kastamonu, Turkey

Peter LOŠONCI, University of Security Management in Kosice, Slovak Republic

Andrea MAJLINGOVÁ, Technical University in Zvolen, Slovak Republic

Linda MAKOVICKÁ OSVALDOVÁ, University of Zilina, Slovak Republic

Jozef MARTINKA, Slovak University of Technology in Bratislava, Slovak Republic

Esko MIKKOLA, KK-Fireconsult Ltd., University of Helsinki, Finland

Andrei NIKULIN, National Mineral Resources University, Saint Peterburg, Russia

Anton OSVALD, Slovak Republic

Jiří POKORNÝ, VSB-TU Ostrava, Czech Republic

Ágoston RESTÁS, National University of Public Service, Budapest, Hungary

Branko SAVIĆ, Higher Education Technical School of Professional Studies in Novi Sad, Serbia

Marianna TOMAŠKOVÁ, Technical University in Košice, Slovak Republic

Ivana TUREKOVÁ, Constantine the Philosopher University in Nitra, Slovak Republic

Qiang XU, Nanjing University of Science and Technology, P. R. China

Publisher / Vydavateľ

Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovak Republic, IČO 00397440

Published twice a year / Vychádza 2-krát ročne

Vydanie II. – December 2019

EV 3857/09

ISSN (print) 1337-0863

ISSN (online) 2585-9730

Print // Tlač

Technical University in Zvolen / Technická univerzita vo Zvolene

T. G. Masaryka 24

960 01 Zvolen

Slovak Republic / Slovenská republika

Content / Obsah

1. Jankůj, V., Bernatík, A.: Effect of Electrode Shape on Progress of Electric Discharge	5
2. Coneva, I., Mihoková-Jakubčková, J.: Physico-chemical Properties and Fire-technical Characteristics of Flammable Liquids	17
3. Danihelová, A. et al.: Proposal of Suitable Treatment of Technical Textiles with Flame Retardants	23
4. Gašpercová, S. et al.: Influence of Ventilation on Working Environment of Firefighters in Case of Fire Intervention in the Road Tunnel	29
5. Kučerka, M., Očkajová, A.: Dust from Thermowood Machining Processes	35
6. Majlingová, A. et al.: Overview of Activation Energy values of Selected Fast-growing Tree and Energy Crop Species	40
7. Makovická Osvaldová, L. et al.: Flammable Substances Effect on Flame Spread Rate of Selected Types of Protective Clothing	46
8. Mitterová, I., Garaj, J.: The Effect of the Retardation Treatment on the Mass Loss of the Thermally Loaded Spruce Wood and OSB Board	51
9. Mračková E., Palugová, M.: Dependency between the Dust Particle Size of Norway Spruce Wood and Its Maximum Explosion Parameters	56
10. Nejtková, M.: Detection of High-energy Materials for Fire Investigation Expert Opinions ..	65
11. Nejtková, M.: Non-destructive Examination Using X-ray Radiation for Fire Investigation Expertise	70
12. Nejtková, M., Marek, Z.: Use of Digital Spatial Deformation Analysis for Investigation of Causes of Fires and Explosions	75
13. Orémusová, E. et al.: Testing the Efficiency of Flame Retardant Treated Upholstery PUR Foams Using the Progressive Analytical Methods	80
14. Orémusová, E. et al.: Effect of Fire Retardant Treatment on Flammability of Scots Pine Wood (Pinus sylvestris L.)	86
15. Osvald, A.: The Impact of Flame Source on the Weight Loss, Flexural Strength and Impact Strength in Spruce Wood Bending	91
16. Tereňová, L. et al.: Natural Thermal Insulation Materials in Timber Building Constructions and Their Influence on Fire Resistance	94
17. Ujpálová, I. et al.: Assessment of Fire Danger of Agricultural Crop Based on the Temperature of Agricultural Machinery Exhausts Measurements – Case Study	100
18. Ulbriková, N. et al.: Comparison of the Caloric Value of Selected Wood Species	106
19. Veřas, R., et al.: Results of Study Focusing on the Activation Energy and Mass Loss of Selected Coniferous Wood Species	111
20. Výbohová, E.: Changes in Ash Wood Lignin during Thermal Loading Studied by ATR-FTIR Spectroscopy	117
21. Zachar, M. et al.: Sorbents Evaluation using Progressive Methods	123

Effect of Electrode Shape on Progress of Electric Discharge

Vliv tvaru elektrod na průběh elektrického výboje

Vojtěch Jankůj^{1,2,*}, Aleš Bernatík^{1,2}

¹ VSB – Technical University of Ostrava, Institut of Clean Technologies – 511, Faculty of Mining and Geology, VSB – Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; vojtech.jankuj@vsb.cz, ales.bernatik@vsb.cz

² VSB – Technical University of Ostrava, Faculty of Safety Engineering, VSB – Technical University of Ostrava, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, Czech Republic; vojtech.jankuj@vsb.cz, ales.bernatik@vsb.cz

* Corresponding author: vojtech.jankuj@vsb.cz

Original scientific paper

Received: November 15, 2019; Accepted: November 21, 2019; Published: December 31, 2019

Abstract

Minimum ignition energy (MIE) is determined as a one of the parameters when assessing the hazards of a given dust sample. This value indicates the sensitivity of the given sample to electrostatic energy. The legislation determines the procedures and the requirements for the equipment used to determine the MIE. Among other things, it lists requirements for the electrode used such as its material, diameter and pointed spike shape. The ČSN EN ISO/IEC 80079-20-2 standard valid on the territory of the Czech Republic also provides the possibility of using a rounded electrode spike. This formulation leads us to the question of whether the shape of the electrode spike can affect the electric discharge progress and in what way. Within the sequence of measurements carried out, a detailed examination of the impact of the electrode shape on the formation of electric charge was provided, using the MIE-D 1.2 apparatus. Four different electrode spikes shape were used, together with a high-speed camera able to take 210,000 pictures per second. The results show that from the four types of the electrode spikes, the fastest electrical discharge is occurring when a standard pointed spike is used.

Keywords: minimum ignition energy; spark ignition; electrode geometry; dust clouds; dust explosion

1 Introduction

Ignition energy is one of the important and essential parameters in the field of combustion and explosion. It completes the oxidizing agent and flammable substance into the so-called fire triangle. If these three components are in the correct ratios and sufficient concentrations, a combustion process may follow. Conversely, if at least one of these components is absent or restricted, no combustion or explosion may occur. In the context of dust burn, the conditions to dust dispersion in the air must also be met, the particle size must allow the propagation of the flame and the dust concentration must be within the explosion range.

1 Úvod

Iniciační energie je jedním z důležitých a podstatných parametrů v oblasti hoření a výbuchu. Doplnuje oxidační prostředek a hořlavou látku do tzv. trojúhelníku hoření. Jsou-li tyto tři složky ve správném poměru a v dostatečných koncentracích, může následovat proces hoření. Je-li naopak alespoň jedna z těchto složek nepřítomna nebo omezena, nemůže dojít k hoření, případně ani k výbuchu. V souvislosti s hořením prachu musí být splněny také podmínky rozvření ve vzduchu, velikost částic umožňující šíření plamene a koncentrace prachu musí být v mezích výbušnosti.

In the context of dust explosions, we talk about the so-called explosive pentagon. This is an extension of the fire triangle, and in addition to the three parameters mentioned, conditions for the explosive dust dispersion within the range of explosion must be also met, and the dust must be dispersed in a closed space [1-3]. If an explosive mixture is ignited, the explosion can be characterized by parameters that are important indicators for the field of safety and explosion protection. Maximum explosion pressure and maximum pressure rise rates are basic indicators in this area. Another parameter is the limit oxygen concentration and explosion range. Practically, in connection with the dust explosion, we work only with the lower explosion limit, as the concentration can vary due to gravity, due to dust settling, but at the same time, its concentration is variable as it dispersion in a given space [2,4].

One of the last questions is then the possibility of ignition for the given mixture. The standard ČSN EN 1127-1 defines the possible sources of ignition to be considered. In total, there are 13 selected sources, including hot surfaces, mechanically generated sparks, electric devices or static electricity [5]. Concerning ignition, the ignition properties of the evaluated explosive atmosphere must be determined. Important data include the determination of the minimum ignition temperature of the dust layer and the explosive atmosphere, as well as the determination of the minimum ignition energy. The minimum ignition or initiation energy (hereinafter called MIE) is defined as the lowest electrical energy accumulated in a condenser, which is sufficient for the discharge to ignite the most readily flammable mixture under the specified test conditions. It can be said that the result indicates the sensitivity to electrostatic electricity (initiation) [6,7]. MIE lies between the highest energy (E_1) in which the sample has not been ignited, and the lowest energy (E_2), which on the contrary has ignited the sample (1).

V kontextu s výbuchy prachů se hovoří o tzv. výbuchovém pentagonu. Ten je rozšířením hořlavého trojúhelníku, a kromě tří zmíněných parametrů musí být splněny ještě podmínky rozvíření výbušného prachu v mezích výbušnosti a uzavření v prostoru [1-3]. Dojde-li k iniciaci výbušné směsi, výbuch lze charakterizovat parametry, které jsou důležitými ukazateli v oblasti bezpečnosti a ochrany před výbuchem. Mezi základní ukazatele patří znalost maxima výbuchového tlaku a maximální rychlosti jeho narůstání. Dalšími jsou poté limitní obsah kyslíku a meze výbušnosti. Prakticky se v souvislosti s výbuchy prachů pracuje jen s dolní mezí výbušnosti, jelikož koncentrace může být proměnlivá v důsledku působení gravitace, a tedy usazování prachu, ale zároveň i jeho rozvířování v prostoru [2,4].

Jednou z posledních otázek je poté možnost iniciace posuzované směsi. Norma ČSN EN 1127-1 definuje možné zdroje iniciace, které je nutno brát v úvahu. Celkem se jedná o 13 vybraných zdrojů, mezi něž patří například horké povrchy, mechanicky vznikající jiskry, elektrická zařízení nebo statická elektřina [5]. Co se týká iniciace, musí být stanoveny zápalné vlastnosti posuzované výbušné atmosféry. Mezi důležité údaje patří stanovení minimální teploty vznícení vrstvy prachu a výbušné atmosféry, a také stanovení minimální zápalné energie. Minimální zápalná neboli iniciační energie, dále jen MIE, je definována jako nejnižší elektrická energie, nahromaděná na kondenzátoru, která je při výboji právě dostatečná pro způsobení vznícení nejsnadněji zápalné směsi za stanovených zkušebních podmínek. Lze říci, že ve výsledku udává citlivost na elektrostatickou elektřinu (iniciaci) [6,7]. MIE leží mezi nejvyšší energií (E_1), u které nedošlo ke vznícení vzorku, a nejnižší energií (E_2), u které naopak došlo ke vznícení vzorku (1).

$$E_1 < MIE < E_2 \quad (1)$$

Its determination is subject to current standard methods [8,9]. In the future, a new standard test method could be issued to

Její stanovení je podmíněno současnými standardními metodami [8,9]. V budoucnosti by mohla být vydána nová standardní zkušební

determine MIE for dust clouds. This would define the design of the equipment, the conditions of the explosion vessel, the dust-dispersion system, the synchronization method and other areas. Regardless of the equipment selected, it would have to meet several requirements for the inductance of a discharge circuit, ohmic resistance, electrode material, its diameter, the gap between the electrodes, and other conditions concerning the capacitor [10]. European standard EN 13821 [8] defining equipment and specifying the procedure for determining the MIE for the air-dust mixture. The determination of MIE is based on dispersion a specified amount of dust in the testing chamber. The energy spark is then created between the two electrodes. A visual assessment of the ignition inside the transparent chamber follows – the propagation or, conversely, non-propagation of flame. The main factors influencing the recorded values of MIE are:

- The delay between dust dispersion and igniting the spark
- The way of the dust dispersion– nozzle size and shape
- Spark properties – duration, energy
- The amount of the dust tested and its dispersion from the bottom of the device [11].

It is possible to use several available devices to determine the MIE. Usually, it is a device with a Hartmann glass tube and a volume of 1.2 litres. In the lower part of the tube, there is a system for the dust dispersion of a "mushroom type", around which the sample is placed freely. Dust development follows standard, done with a compressed air pressure of 7 bar, and this dispersed dust is then ignited after a set time delay, using a spark between two electrodes. During the measurement, there are changes in the test sample concentration, delay time and the changes in the ignition energy [8].

Several devices compiled for the determination of MIE comply with the applicable standards. The results between the devices may differ in some cases. This is demonstrated, for example, by a study carried out by Janes et al. [11], who assessed the differences between the devices MIKE 3

metoda pro stanovení MIE oblaku prachů. V té by byla definována konstrukce zařízení, podmínky výbuchové nádoby, systém rozvířování prachu, synchronizační metoda a jiné. Bez ohledu na to, jaké zařízení by bylo vybráno, muselo by splňovat několik požadavků na indukčnost vybíjecího obvodu, ohmický odpor, materiál elektrody, její průměr, mezera mezi elektrodami a další podmínky týkající se kapacitoru [10]. Na území České republiky je implementována Evropská norma EN 13821 [8] definující zařízení a uvádějící postup pro stanovení minimální zápalné energie směsi prachu se vzduchem. Stanovení MIE spočívá v rozvíření stanoveného množství prachu ve zkušební komoře. Mezi dvěma elektrodami je poté vytvořena energetická jiskra. Následuje vizuální posouzení iniciace uvnitř průhledné komory – šíření nebo naopak nešíření plamene. Hlavními faktory, jež ovlivňují zaznamenávané hodnoty MIE, jsou:

- Zpoždění mezi rozptýlením prachu a vyvinutou jiskrou
- Způsob rozvíření – velikost trysky, tvar
- Vlastnosti jisker – doba trvání, energie
- Množství zkoušeného prachu a jeho rozvíření ze dna zařízení [11].

Pro stanovení MIE je možné použít několika dostupných zařízení. Z pravidla se jedná o zařízení s Hartmannovou skleněnou trubicí s objemem 1,2 litrů. V dolní části trubice je umístěn systém „hřibovitého typu“ pro rozvířování prachu, kolem něhož je vzorek volně uložen. Rozvíření prachu je dle normy provedena náparem stlačeného vzduchu o hodnotě tlaku 7 bar a tento rozvířený prach je poté iniciován, po stanovené době zpoždění, jiskrou mezi dvěma elektrodami. V samotných sériích měření dochází ke koncentračním změnám zkoušeného vzorku, doby zpoždění a změnám iniciační energie [8].

Několik zařízení sestavených pro stanovení MIE je v souladu se zmíněnými platnými normami. Výsledky mezi danými přístroji se mohou v některých případech lišit. To dokazuje například studie, kterou provedl Janes a kol. [11], kteří hodnotili rozdíly mezi přístrojem MIKE 3 (Kühner) a HARTMANNOVOU sestavou (Cerchar). Na přístrojích testovali různé druhy prachů o různých iniciačních energiích. Z výsledků měření vyplynulo, že

(Kühner) and HARTMANN (Cerchar). They tested different types of dust on the devices monitoring different ignition energies. The measurement results showed that the MIKE 3 was able to determine lower values than the HARTMANN apparatus. The differences in the determination of MIE by various instruments were also researched by Lepik et al. [12]. In their study, they even worked with and compared three different devices. As in the previous case, the MIKE 3 device was used, and then MIE III (Chilworth Technology Limited). The third device used to determine MIE was MINOR 1 (ANKO Company). On these devices, five types of dust have been tested, under the conditions laid down in the standard [8]. Similarly, as for the study [11], the MIKE 3 showed lower results than the two remaining assemblies in the measurement of the yeast *Torula* and powder paint. With MINOR 1 and MIE III devices, comparable results were reached. For samples of toner and black coal, the results were identical for all devices. The lowest values were measured by the MIE III in potato starch, where the remaining two devices had a higher but comparable value.

For comparing the results between different devices, the recalculation from the given range of the MIE specified in the formula (1) is used, to a uniform value called static minimum ignition energy with the indication E_s , which is stated in the following equation (2).

$$E_s = 10^{\log E_2 - \frac{I[E_2] \cdot (\log E_2 - \log E_1)}{(NI+I) \cdot [E_2] + 1}} \quad (\text{mJ}) \quad (2)$$

Where:

- I – positive test
- NI – negative test
- I $[E_2]$ – the number of dust concentrations with ignition
- (NI + I) · $[E_2]$ – a total number of dust concentrations tested [8].

Another of the devices that can be used to determine the minimum ignition energy is MIE-D 1.2, a Czech company OZM Research, which complies with the stated standards [8]. As already mentioned above, in general, the instruments used must meet the parameters related to inductance and discharge. Other requirements are related to the electrodes that

přístroj MIKE 3 dokázal stanovit nižší hodnoty, než HARTMANNOVA sestava. Odlíšnosti ve stanovení MIE různými přístroji sledovali také Lepík a kol. [12]. V jejich studii pracovali a porovnávali dokonce tři rozdílné přístroje. Stejně jako v předchozím případě byl použit přístroj MIKE 3, dále MIE III (Chilworth Technology Limited) a posledním přístrojem pro stanovení MIE byla sestava MINOR 1 (ANKO Company). Na těchto přístrojích bylo testováno pět druhů prachů za podmínek stanovených normou [8]. Podobně, jako u studie [11] vykazovalo zařízení MIKE 3 nižší výsledky, než dvě zbylé sestavy u měření prachu kvasnice *torula* a práškové barvy. Přístroje MINOR 1 a MIE III měli v těchto měřeních srovnatelné výsledky. U vzorků toneru a černého uhlí byly výsledky totožné pro všechna zařízení. Nejnižší hodnoty naměřil přístroj MIE III u bramborového škrobu, kde zbylá dvě zařízení měla vyšší, ale zároveň mezi sebou srovnatelné hodnoty.

Pro srovnávání výsledků mezi různými zařízeními se používá přepočítání z daného rozmezí MIE uvedené ve vzorci (1) na jednotnou hodnotu nazývanou statická minimální iniciační energie s označením E_s , uvedená v následující rovnici (2).

Kde:

- I – pozitivní zkouška
- NI – negativní zkoušku
- I $[E_2]$ – počet koncentrací prachu s iniciací
- (NI + I) · $[E_2]$ – celkový počet zkoušených koncentrací prachu [8].

Dalším z přístrojů, který lze využít pro stanovení minimální iniciační energie je MIE-D 1.2 české firmy OZM Research, jenž je v souladu s uvedenými normami [8]. Jak již bylo zmíněno výše, obecně musí používané přístroje splňovat parametry související s indukčností a s vybíjecím obvodem. Další požadavky souvisejí s elektrodami, které jsou

are the source of the ignition of the dispersed dust. The electrodes should be of stainless steel, tungsten, copper or brass with a cylindrical electrode diameter of 2.0 mm (± 0.5 mm). The air gap can be adjusted smoothly between the electrodes, which must be at least 6 mm. The electrode should be of a pointed shape.

During MIE determination, the values that affect the results are changed. These values include the change in the ignition delay, the ignition energy and the tested sample concentration. These changes will affect the results, whether the ignition of the mixture inside the cylindrical tube will take place or not, and thus, in the final phase, it is possible to find the lowest energy that can ignite the mixture [8-10]. As was already stated, the standard [8] indicate the use of a pointed shape for the electrode spike. However, the ČSN EN ISO 80079-20-2 standard [13], valid on the territory of the Czech Republic, also offers the possibility of using electrodes with rounded spikes. It is this very option that brings us to the question of whether the shape of the electrode can affect of an electric discharge progress, in what way, or even how the results in determining the MIE can be affected.

2 Material and methods

As part of the experimental measurement, carried out at the Faculty of Safety Engineering at VŠB – Technical University of Ostrava, the determination of MIE was done, using different electrode spikes [14]. During the measurement, a basic characteristic of the test dust sample was first determined. This dust was Lycopodium, used as a standard for calibrating the device for the determination of MIE. For the sample, a grain size analysis was done, and humidity was determined. MIE measurement itself took place using the already mentioned apparatus MIE – D 1.2, which is available at the Faculty of Safety Engineering. To ignite the mixture, three types of electrode spikes were used:

- Pointed
- Flat – a perpendicular area to the electrode axis
- Oblique – under a 45° angle.

The basis for comparison was the determination of MIE using commonly used electrodes with pointed spikes according to the

iniciačním zdrojem rozvířeného prachu. Elektrody mohou být z korozivzdorné oceli, wolframu, mědi nebo mosazi s průměrem válcové elektrody 2,0 mm ($\pm 0,5$ mm). Mezi elektrodami je možné plynule nastavit vzduchovou mezeru, která musí být minimálně 6 mm. Elektroda by měla být špičatého tvaru.

Během stanovování MIE jsou měněny hodnoty, které ovlivňují výsledky. Mezi tyto hodnoty patří změna doby zpoždění iniciace, iniciační energie a koncentrace vzorku, která je zkoušena. Tyto změny ovlivní výsledky, kdy dojde a kdy naopak nedojde k iniciaci směsi uvnitř válcové trubice a v konečné fázi díky tomu nalezneme nejmenší energii, která je schopna směr již iniciovat. [8-10]. Jak bylo zmíněno, norma [8] udává použití špičatého tvaru jako hrotu elektrody, avšak norma ČSN EN ISO 80079-20-2 [13] platná na území České republiky uvádí také možnost použití elektrody se zaoblenými hroty. Právě tato možnost nás zavádí k otázce, zda a jak ovlivní tvar elektrody průběh elektrického výboje, popřípadě i výsledky při stanovování MIE.

2 Materiál a metody

V rámci experimentálního měření na Fakultě bezpečnostního inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava bylo provedeno stanovení MIE za použití odlišných hrotů elektrod [14]. Během měření byla nejprve provedena základní charakteristika zkoušeného vzorku prachu. Tímto prachem bylo Lycopodium, které je používáno jako standard pro kalibraci zařízení právě pro stanovení MIE. U vzorku byla provedena síťová analýza a stanovena vlhkost. Samotné měření MIE proběhlo na již zmíněném přístroji MIE – D 1.2, kterým Fakulta bezpečnostního inženýrství disponuje. Pro iniciaci směsi bylo použito tři různých hrotů elektrod:

- Špičaté
- Ploché – kolmá plocha k ose elektrod
- Šikmé – zešikmení pod úhlem 45° .

Základem pro samotné srovnání bylo stanovení MIE za použití běžně používaných elektrod se špičatými hroty dle normy [8]. Během sérií měření byla použita navážka prachu v rozmezí $150 - 3\,600$ g / m³ a zpoždění iniciace 60, 90 a 120 ms. Pro ploché a šikmé elektrody již bylo použito zpoždění iniciace

standard [8]. During the measurements, the dust batch was used ranging from 150 to 3600 g / m³ and ignition delays of 60, 90 and 120 ms. For flat and oblique electrodes, the ignition delay of only 90 ms was used, as with this delay of MIE was determined for pointed electrode spikes. The results obtained showed that the lowest MIE was determined for electrodes with a pointed spike. To compare the results, the recalculation from the equation (2) was applied, where the resulting value is $E_s = 8.03$ mJ. For the two remaining electrode shapes, the determined energy exceeds the value of 10 mJ. For a flat electrode spike, the value is 13.5 mJ, for a oblique design it is 11.05 mJ. If we include these results into the sensitivity analysis concerning the electrostatic ignition [11], we conclude that the sample is very sensitive to electrostatic initiation. The energy obtained within the range $3 \text{ mJ} < \text{MIE} < 10 \text{ mJ}$ and, at the same time, $10 \text{ mJ} < \text{MIE} < 30 \text{ mJ}$ falls into this category.

Three different electrode shapes were used in this experimental measurement [14] – pointed, flat and oblique. The standard [13] states that electrodes with rounded spikes can also be used. Rounded spikes are recommended to reduce the impact of the corona, which can occur on pointed electrode spikes, influencing the values of the energy spark. Following this premise, the rounded electrode spike was added to the measuring set. Since this spherical spike is not defined, the electrodes with pointed spikes have been rounded using sandpaper. Material and Methods should be described with sufficient details to allow others to replicate and build on published results. You can see all types of electrodes used in the following Fig 1.

pouze 90 ms, jelikož při tomto zpoždění byla u špičatých elektrod stanovena MIE. Ze zjištěných výsledků vyplývá, že nejnižší MIE byla stanovena u elektrod se špičatým hrotem. Pro možnost porovnání byl použit přepočít ze vzorce (2), kde je tedy výsledná hodnota $E_s = 8.03$ mJ. U dvou zbylých tvarů elektrod převyšovala zjištěná energie hodnotu 10 mJ. U plochého hrotu elektrody odpovídala hodnota 13,5 mJ, u šikmého provedení poté 11,05 mJ. Zatřídíme-li tyto výsledky do hodnocení citlivosti na elektrostatickou iniciaci [11], dojdeme k závěru, že vzorek je velmi citlivý k elektrostatické iniciaci. Jelikož získaná energie v rozmezích $3 \text{ mJ} < \text{MIE} < 10 \text{ mJ}$ a zároveň $10 \text{ mJ} < \text{MIE} < 30 \text{ mJ}$ spadá právě do této kategorie.

V tomto experimentálním měření [14] byly použity tři rozdílné tvary hrotů elektrod – špičaté, ploché a šikmé. Norma [13] říká, že mohou být použity také elektrody se zaoblenými hroty. Zaoblené hroty jsou doporučeny z důvodu snížení vlivu koróny, která by mohla vznikat na špičatých hrotech elektrod, a která by mohla ovlivnit hodnoty energie jiskry. V závislosti na tomto sdělení bylo provedeno doplnění této sady měření právě o tento zaoblený tvar elektrody. Jelikož není tento hrot kulovitěho tvaru definovaný, bylo u elektrod se špičatými hroty provedeno jejich zaoblení smirkovými papíry. Všechny typy použitých elektrod můžete vidět na následujícím Obr 1.



Fig 1. Electrode spikes

Obr. 1 Jednotlivé hroty elektrod

Energy is evaluated in relation to the spark, but also its duration. To evaluate the duration of the electric discharge spark for these four different electrode spikes, a high-speed camera FASTCAM SA-Z was used. With its help, it is possible to capture the course of electrical discharge, its duration, and also its extinction. During the measurement, the electrodes were placed into the MIE-D 1.2 device and tested. A high-speed camera recorded an electric discharge at 210,000 frames per second and thanks to this, it was possible to analyse the flashed over was monitored, as the device used movable and static electrodes. The energy of sparks in detail. The distance between the electrodes in which a spark-electric discharge electrical discharges of 1000 mJ, 300 mJ, 100 mJ and 30 mJ were tested, and these energies were recorded in the number of ten repetitions for each shape of the electrode spike. Subsequently, the data were compared, evaluated and conclusions drawn from them.

3 Results and discussions

Depending on the specified energy, an electrical discharge flashed over, which could be captured using a high-speed camera. Thanks to its high scanning frequency, it was possible to monitor how pulsation occurs during the lifetime of the spark electric discharge. These discharges were always of a different shape, which is due to the gaseous environment through which the discharge passes. Some examples of the passage of electrical discharges by the environment are shown in Fig 2.

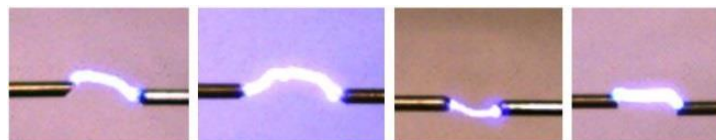


Fig 2. Typical electrical discharges progress

Obr. 2 Typické projevy elektrických výbojů

In the case of higher energy, a plasma effect was observed, into which a strong electrical discharge gradually passed. With higher energy, the duration of the electric discharge was also

V souvislosti s jiskrou je hodnocena její energie, ale také doba trvání. Pro možnost hodnocení doby trvání jiskry elektrického výboje u těchto čtyř odlišných zakončení elektrod bylo použito vysokorychlostní kamery FASTCAM SA-Z. Díky ní je možné zachytit průběh vzniku elektrického výboje, dobu jejího trvání, a také její zánik. Během provedené sady měření byly elektrody umístěny do zařízení MIE-D 1.2 a bylo provedeno jejich testování. Vysokorychlostní kamera zaznamenávala elektrický výboj s rychlostí 210000 snímků za sekundu a díky tomu bylo možné vzniklé jiskry detailně hodnotit. Byla pozorována vzdálenost mezi elektrodami, při které vznikne jiskrový elektrický výboj a následně doba jeho trvání. Vzdálenost, při které dojde k přeskočení elektrického výboje, byla sledována, protože použitý přístroj používá pohyblivé a statické elektrody. Testovány byly energie elektrických výbojů 1000 mJ, 300 mJ, 100 mJ a 30 mJ, kdy byly zaznamenány tyto energie v počtu deseti opakování pro jednotlivý tvar elektrodového hrotu a následně mezi sebou porovnávány, hodnoceny a učiněny závěry.

3 Výsledky a diskuse

V závislosti na stanovené energii docházelo k přeskočení elektrického výboje, který bylo možné zachytit pomocí vysokorychlostní kamery. Díky její vysoké frekvenci snímání bylo možné sledovat, jak dochází k pulsování během životnosti jiskrového elektrického výboje. Tyto výboje byly vždy různého tvaru, což je způsobeno plynným prostředím, kterým výboj prochází. Některé příklady průchodu elektrického výboje prostředím jsou zobrazeny na Obr. 2.

U vyšších energií byl pozorován vznik plazmatického efektu, ve který postupně přešel silný elektrický výboj. S vyšší energií byla

evident in addition to the light effect. It was possible to determine the length using the recordings. In the following sequence of illustrations, Fig 3, the course of the formation and subsequent termination of the electric discharge at the pointed electrode spike was displayed, with an energy 1000 mJ. As has already been stated, after the first occurrence of the electrical discharge, there was a more intense course recorded, and at the same time, there was flickering observed. Then, the electric discharge ceased while the plasma effect occurred.

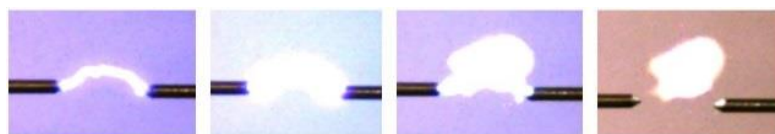


Fig 3. Electrical discharges, 1000 mJ

Obr. 3 Elektrický výboj, 1000 mJ

For lower energies, the plasma effect was no longer at such a scale or was not frequently observed at all. In these cases, the spark was less energetic at first sight, its duration was considerably shorter. However, there have been several cases when the energy of 1000 mJ showed rapid electric discharge. It was possible to monitor the length of the electrical discharge. This parameter has been evaluated for the given energy and various types of electrode spikes. The duration of the discharge was calculated from the first appearance of the spark electric discharge to its extinction, or eventually, to the occurrence of the plasma effect. From this point of view, this was a purely subjective evaluation based on the visual observation and the estimation of the interruption of the electrical bond between the two electrodes. The following Tab. 1 summarizes the average values of these two parameters, which resulted in an electrical discharge occurrence. The minimum requirement for the electrode gap size is 6 mm. The movable electrode moves towards the static electrode and at some point, the electric spark flashes over. This starting point was used to measure the size of the gap between the electrodes.

krom světelného efektu patrná také doba trvání elektrického výboje. Bylo možné z pořízených záznamů tuto délku stanovit. Na následujícím sledu obrázků, Obr. 3, je zobrazen průběh vzniku a následného zániku elektrického výboje u špičatého hrotu elektrod s energií 1000 mJ. Jak již bylo řečeno, po prvním objevení elektrického výboje došlo k zintenzívnění jeho průběhu a zároveň docházelo k problikávání a následně elektrický výboj zaniká za vzniku plazmatického efektu.

U nižších energií již nebyl vznik plazmatického efektu v takovém měřítku, nebo nebyl mnohdy ani pozorován. Jiskra byla v těchto případech na první pohled méně energická, doba trvání byla o poznání kratší. Avšak bylo zaznamenáno několik případů, kdy i u energie 1000 mJ došlo k rychlému průběhu elektrického výboje. Délka vzniklého elektrického výboje byla hodnocena jako další parametr pro dané energie a různé typy hrotů elektrod. Délka trvání výboje byla počítána od prvního objevení jiskrového elektrického výboje až po jeho zánik, popřípadě, kdy vznikl plazmatický efekt. Z tohoto hlediska se jednalo o čistě subjektivní vyhodnocení na základě vizuálního pozorování a odhadu přerušení elektrické vazby mezi dvěma elektrodami. Následující Tab. 1 shrnuje průměrné hodnoty těchto dvou parametrů, při kterých docházelo ke vzniku elektrického výboje. Minimální požadavek na velikost mezery mezi elektrodami je 6 mm. Pohyblivá elektroda provádí pohyb směrem ke statické elektrodě a v určitém okamžiku dojde přeskočení elektrické jiskry. Tento výchozí bod byl použit pro měření velikosti mezery mezi elektrodami.

Tab. 1 Average values of gap length between electrodes and duration of electrical discharges

Tab. 1 Průměrné hodnoty velikosti mezery mezi elektrodami a doby trvání elektrického výboje

Energy/Energie [mJ]	Pointed Spike/Špičatý hrot		Oblique Spike/Šikmý hrot		Flat Spike/Kolmý hrot		Rounded Spike/Zaoblený hrot	
	Gap Length/ Velikost mezery [mm]	Duration/Čas [ms]	Gap Length/ Velikost mezery [mm]	Duration/Čas [ms]	Gap Length/ Velikost mezery [mm]	Duration/Čas [ms]	Gap Length/ Velikost mezery [mm]	Duration/Čas [ms]
1000	10,37	0,484	9,26	0,504	10,17	0,505	6,87	0,362
300	9,70	0,298	8,42	0,279	7,59	0,319	6,92	0,331
100	11,29	0,114	10,51	0,113	8,52	0,113	6,33	0,144
30	8,23	0,047	6,92	0,069	6,87	0,043	6,48	0,045

As can be seen in Tab. 1, the pointed spike electrode showed much larger gaps for the spark flashes than the other shapes types. Conversely, the smallest distance between the electrodes showed a rounded spike electrode, when the spark flashed over almost after the movable electrode was fully ejected. The largest distance between the electrodes in which the electrical discharge occurred, was recorded for the electrode with the oblique spike. This was a gap of size 13.20 mm when the energy 1000 mJ was used. By contrast, the smallest distance between the electrodes was recorded when the electrode was fully ejected, in this case, the electrode with rounded spikes. Comparing the length of the electric discharge, we can see almost identical results in the case of 100 mJ energy. For pointed, oblique and flat spikes, the average duration of the electric discharge was recorded 0.114 ms or 0.113 ms. In the case of a rounded electrode spike, there was a short extension of the discharge to the 0.144 ms. The shortest duration of electrical discharge during this energy was detected at the flat electrode spike with a time of 0.024 ms. This was the shortest recorded time of the electric charge duration from all used energies. If we compare the size of gaps for the given energies, we find out that in all cases there was an electric discharge in the longest distance between the electrodes with a pointed spike. By contrast, the shortest distance between electrodes at the time of the electrical discharge was recorded on the rounded electrode type. The duration of the discharge itself had already differed depending on the size of the energy as seen from the Tab. 1. When using the largest energy 1000 mJ, the longest discharges were recorded in the flat electrode spike and the smallest for the rounded spike.

Taking into account that MIE uses different concentrations and energies to find the lowest energy, it is possible that the electrode spike

Jak je možné vidět v Tab. 1, u špičatého hrotu elektrody docházelo k přeskočení elektrické jiskry ve větších mezerách, než u ostatních. Naopak nejmenší vzdálenosti mezi elektrodami vykazovala elektroda se zaobleným hrotem, kdy docházelo k přeskočení elektrické jiskry téměř až po úplném vysunutí pohyblivé elektrody. Největší vzdálenost mezi elektrodami, při které došlo ke vzniku elektrického výboje, byla zaznamenána u elektrody se šikmým hrotem. Jednalo se o mezeru o velikosti 13,20 mm, kdy byla použita energie 1000 mJ. Naopak nejmenší vzdálenost mezi elektrodami byla zaznamenána při úplném vysunutí elektrody, v tomto případě se zaoblenými hroty. Srovnáme-li délku elektrického výboje, můžeme si všimnout téměř shodných výsledků v případě energie 100 mJ. U špičatého, šikmého a plochého hrotu byla zaznamenána průměrná délka trvání elektrického výboje 0,114 ms, respektive 0,113 ms. V případě zaobleného hrotu elektrod došlo ke krátkému prodloužení délky výboje na hodnotu 0,144 ms. Nejkratší délka trvání elektrického výboje při této energii byla zjištěna u kolmého hrotu elektrody s časem 0,024 ms. Jednalo se celkově o nejkratší zaznamenanou dobu trvání elektrického výboje ze všech použitých energií. Srovnáme-li velikosti mezer pro dané energie, zjistíme, že ve všech případech docházelo ke vzniku elektrického výboje v nejdělsí vzdálenosti mezi elektrodami se špičatým hrotem. Naopak u zaobleného typu elektrod byla zaznamenána nejkratší vzdálenost mezi elektrodami v době vzniku elektrického výboje. Délka trvání samotného výboje se již lišila v závislosti na velikosti energie, jak je patrné z Tab. 1. Při použití největší energie 1000 mJ byly zaznamenány nejdělsí výboje u plochého hrotu elektrody a nejmenší pro zaoblený hrot.

Vezmeme-li v potaz, že MIE používá různých koncentrací a energií, aby byla

shape itself will affect the result as well as the various devices and assemblies by which this energy value is monitored. The results show that electrical discharges are the fastest and most likely the easiest when using a pointed electrode spike. This shape is commonly used and is designed for the determination of MIE. If a rounded spike is used, the results may be distorted due to a delay in the initiation of the time as determined by the duration of the electrical discharge.

4 Conclusion

The article summarizes the results of the experimental measurement, during which the various shapes of the electrodes used to ignite the dust mixture were examined in detail during the determination of the MIE. In the experiment, electrodes with rounded, oblique, flat and pointed spikes were manufactured. These were compared to each other thanks to high-speed camera recordings. Since the used MIE determination device uses a static and movable electrode, the gap size parameter was monitored, which is flashed out by an electrical discharge. The easiest way, hence, the greatest distance between the electrodes, showed the spark occurrence in the case of a pointed spike electrode. Conversely, the worst results were achieved when using a rounded electrode spike, when the electric discharge occurred only after the electrode was completely ejected. Another parameter observed in the measurement was the duration of the electrical discharge. In this case, different values were recorded depending on the amount of energy used. From the records, it is possible to conclude that the use of different spikes of electrodes would cause divergent results, as well as in the case of the use of various instruments for the determination of MIE. During the determination of MIE, there are concentration changes in the sample and the delay of ignition from the beginning of the sample distribution. In this case, the size of the gap in which the electrical discharge occurs is likely to play a role. At the same time, a different spark duration was observed. Of the ten repetitions, there were several cases where the duration of the electrical discharge was decreased. The smallest value fluctuations were achieved with lower energy sizes, such as 30 mJ, but also 100 mJ. Following these results, it would be advisable to make MIE determination

nalezena opravdu nejnížší energie, je možné, že právě tvar hrotu elektrody ovlivní výsledek stejně tak, jako různé zařízení a sestavy, kterými je tato hodnota energie vyhledávána. Výsledky ukazují, že nejrychleji a pravděpodobně i nejnadhěji dochází ke vzniku elektrického výboje v případě použití špičatého hrotu elektrody. Tento tvar je běžně využíváný v zařízených pro stanovení MIE. V případě použití zaobleného hrotu by mohlo docházet ke zkreslování výsledků způsobené zpožděním doby, kdy dojde k iniciaci i, jak bylo zjištěno dobou trvání elektrického výboje.

4 Závěr

Článek sumarizuje výsledky experimentálního měření, během kterého byly detailně zkoumány různé tvary hrotů elektrod používaných pro iniciaci prachovzdušné směsi během stanovování MIE. V rámci pokusu byly vyhotoveny elektrody se zaoblenými, šikmými, plochými a špičatými hroty. Ty byly mezi sebou díky záznamům z vysokorychlostní kamery porovnávány. Vzhledem k tomu, že použitý přístroj pro stanovení MIE využívá statickou a pohyblivou elektrodu, byl sledován parametr velikosti mezery, při které dojde k přeskočení elektrického výboje. Nejnadhěji, tedy v největší vzdálenosti mezi elektrodami, docházelo ke vzniku jiskry v případě špičatého hrotu. Naopak, nejhorsích výsledků bylo dosaženo v případě použití zaobleného hrotu elektrod, kdy vznikl elektrický výboj až po kompletním vysunutí elektrody. Dalším parametrem pozorovaným v realizovaném měření byla doba trvání elektrického výboje. V tomto případě docházelo k zaznamenání různých hodnot v závislosti na velikosti použité energie. Ze záznamů je možné soudit, že by použití odlišných hrotů elektrod zapříčinilo odlišné výsledky, stejně tak jako v případě použití různých aparatur pro stanovení MIE. Během stanovování MIE dochází ke koncentračním změnám vzorku a době zpoždění iniciace od počátku rozvíření vzorku. V tomto případě by mohla hrát roli právě velikost mezery, při které dojde ke vzniku elektrického výboje. Zároveň byla pozorována rozdílná doba trvání jiskry. Z deseti opakování došlo k několika případům, kdy byla snížena doba trvání elektrického výboje. Nejmenších výkyvů hodnot bylo dosaženo u nižších velikostí energií, jako u energie 30 mJ, ale také

using different spikes of electrodes to compare the actual effect of MIE with the type of electrode spike. Predominantly, rounded spike electrodes should be used, as stated in the standard ČSN EN ISO/IEC 80079-20-2.

Acknowledgement

This article was written in connection with project Institute of clean technologies for mining and utilization of raw materials for energy use - Sustainability program. Identification code: LO1406. Project is supported by the National Programme for Sustainability I (2013-2020) financed by the state budget of the Czech Republic.

References / Literatura

- [1] Bisel A., Kubainsky C., Steiner D., Bordeaux D., Benabdillah J., 2016, The minimum ignition energy of powder mixtures, *Chemical Engineering Transactions*, 48, 433-438 DOI: 10.3303/CET1648073
- [2] Amyotte Paul R., Eckhoff Rolf E., 2010, Dust explosion causation, prevention and mitigation: An overview, *Journal of Chemical Health & Safety*, 17, 15-28 DOI:10.1016/j.chas.2009.05.002
- [3] Chaudhari P., Mashuga V. Ch., 2017, Partial inerting of dust clouds using a modified standard minimum ignition energy device, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 48, 145-150 DOI: 10.1016/j.jlp.2017.04.022
- [4] CSN EN 13237 Potentially explosive atmospheres – Terms and definitions for equipment and protective systems intended for use in potentially explosive atmospheres, 2013 Czech Office for Standards, Metrology and Testing
- [5] CSN EN 1127-1 ed. 2 Explosive atmospheres – Explosion prevention and protection – Part 1: Basic concepts and methodology, 2012 Czech Office for Standards, Metrology and Testing
- [6] Hosseinzadeh S., Berghmans J., Degreve J., Verplaetsen F., 2019, A model for the minimum ignition energy of dust clouds, *Process Safety and Environmental Protection*, 121, 43-49 DOI 10.1016/j.psep.2018.10.004
- [7] Eckhoff Rolf E., 2005, Current status and expected future trends in dust explosion research, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 18, 225-237 DOI: 10.1016/j.jlp.2005.06.012
- [8] European Standard EN 13821:2002 Potentially explosive atmospheres – Explosion prevention and protection – Determination of minimum ignition energy of dust-air mixture, Comite Europeen de normalisation
- [9] CSN EN 13821 Potentially explosive atmospheres – Explosion prevention and protection – Determination of minimum ignition energy of dust-air mixture, 2005 Czech Office for Standards, Metrology and Testing
- [10] Eckhof Rolf K., 2019, Measurement of minimum ignition energies (MIEs) of dust clouds – History, present, future, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 61, 147-159 DOI: 10.1016/j.jlp.2019.05.001
- [11] Janes A., Chaineaux J., Carson D., Le Lore P. A., 2008, MIKE 3 versus HARTMANN apparatus: comparison of measured minimum ignition energy (MIE), *Journal of Hazardous Materials*, 152, 32-39 DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.06.066

u 100 mJ. V návaznosti na tyto výsledky by bylo vhodné provést stanovení MIE s použitím odlišných hrotů elektrod a porovnat tak skutečné ovlivnění MIE s daným typem hrotu elektrod. Převážně poté použití zaoblených hrotů elektrod, jak umožňuje norma ČSN EN ISO/IEC 80079-20-2.

Poděkování

Tento článek vznikl v rámci projektu Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin – Projekt udržitelnosti. Identifikační kód: LO1406. Projekt je podporován Národním programem udržitelnosti financovaném ze státního rozpočtu ČR.

[12] Lepik P., Gabel D., Adamus W., Mokos L., Mynarz M., Serafin J., 2015, Determination of the minimum ignition energy on different devices, Transactions of the VŠB – Technical university of Ostrava, Safety Engineering Series, 10, 8-14 DOI 10.1515/tvsbses-2015-0002

[13] CSN EN ISO/IEC 80079-20-2 Explosive atmospheres – Part 20-2: Material characteristics – Combustible dusts test methods, Czech Office for Standards, Metrology and Testing

[14] Bajer L., 2018, Effect of electrode shape on minimum ignition energy of dust, VSB – Technical university of Ostrava, Faculty of Safety engineering.

Physico-chemical Properties and Fire-technical Characteristics of Flammable Liquids

Fyzikálno-chemické vlastnosti a požiarno-technické charakteristiky horľavých kvapalín

Iveta Coneva^{1,*}, Júlia Mihoková-Jakubčeková²

¹ Department of Fire Engineering, Faculty of Safety Engineering, University of Žilina, Žilina, Slovak Republic; iveta.coneva@fbi.uniza.sk

² Department of Technical Sciences and Informatics, Faculty of Safety Engineering, University of Žilina, Žilina, Slovak Republic; julia.mihokova@fbi.uniza.sk

* Corresponding author: iveta.coneva@fbi.uniza.sk

Short report

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

Abstract

Reducing social vulnerability in the energy sector is important as it is a part of critical infrastructure. Many of the flammable liquids are important for the energy sector as energy, raw materials and operational resources. However, they represent also a threat for it. This paper is focusing the description of dangerous aspects of flammable liquids expressed by determination and comparison of important physico-chemical properties and fire-technical characteristics of flammable liquids of petroleum origin such as: oil, petrol, kerosene, diesel and motor oil. These properties and characteristics have a significant impact on safety and fire protection in the storage, handling, transportation, processing and production of petroleum-based fluids.

Keywords: Security and fire protection; Flammable liquid; Fire-technical characteristics of flammable liquids

1 Introduction

The security, economic and social stability of the state, its functionality, but also the protection of citizens' lives and property is dependent on the proper functioning of many state infrastructure systems. Its disruption caused by various emergencies can increase the vulnerability of society and the state with a social, economic, economic, socio-health impact not only on the population, their standard of living, but also on security and public order. Energy is a key sector of the economy that affects all sectors of the economy. Energy security is part of national security and is one of the tools to ensure the sovereignty, political independence and economic security of the state. Reducing social vulnerability in the

1 Úvod

Bezpečnosť, ekonomická a spoločenská stabilita štátu, jeho funkčnosť, ale i ochrana životov a majetku občanov je závislá od správneho fungovania mnohých systémov infraštruktúry štátu. Jej narušenie spôsobené rozličnými mimoriadnymi udalosťami môže viesť k zvýšeniu zraniteľnosti spoločnosti a štátu so spoločenským, ekonomickým, hospodárskym, sociálno-zdravotným dopadom nielen na obyvateľstvo, jeho životnú úroveň, ale aj na bezpečnosť a verejný poriadok. Energetika je kľúčovým sektorom ekonomiky, ktorý ovplyvňuje všetky odvetvia hospodárstva. Energetická bezpečnosť je súčasťou národnej bezpečnosti a je jedným z nástrojov

energy sector is important as it is a part of critical infrastructure not only in Slovakia but also in other developed countries. Many of the flammable liquids such as: oil, gasoline, kerosene, diesel, motor oils and many others are important for the energy sector as energy, raw materials and operational resources.

The combustion of flammable liquids is a homogeneous combustion characterized by a flame. In Decree of the Ministry of Interior of the Slovak Republic no. 96/2004 Coll. the principles of fire safety for handling and storing flammable liquids, heavy fuel oils and vegetable and animal fats and oils are laid down. The decree defines the terms: flammable liquid and low-boiling flammable liquid.

The aim of the paper is to determine, determine and compare some physico-chemical properties and fire-technical characteristics of flammable liquids of petroleum origin such as: oil, petrol, kerosene, diesel and motor oil.

2 Material and Methods

These properties and characteristics have a significant impact on safety and fire protection in the storage, handling, transportation, processing and production of petroleum-based fluids. Petroleum liquids: Petroleum, petrol, kerosene, diesel and motor oil, in terms of their physicochemical properties, are mixtures of hydrocarbons having different lengths of hydrocarbon chains, whose composition cannot be expressed by a precise chemical formula. The density of these liquids is generally less than water – $1,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, with a minimum density of petrol - about $660 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and a maximum density of oil - up to $1,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, so they floating on its surface and in water are almost insoluble. The boiling point of oil fluids ranges from a minimum of approximately $30 \text{ }^\circ\text{C}$ for oil to a maximum of approximately $360 \text{ }^\circ\text{C}$ for engine oil. Their vapor density is higher than the air, ranging from a minimum of about 2.8 for gasoline to about to a maximum 8 for engine oil; the vapours are heavier than air and therefore stick to the ground, there is a danger of flammable and explosive mixtures. The physicochemical

properties of flammable liquids based on petroleum depend strongly on the origin, k zabezpečeniu suverenity, politickej nezávislosti a ekonomickej bezpečnosti štátu. Znižovanie spoločenskej zraniteľnosti v energetike je dôležité nakoľko je súčasťou kritickej infraštruktúry nielen na Slovensku, ale aj v iných rozvinutých krajinách. Pre energetiku majú význam ako energetické, surovinové a prevádzkové zdroje okrem iných, mnohé horľavé kvapaliny ako napr.: ropa, benzín, petrolej, nafta, motorové oleje a mnohé iné.

Horenie horľavých kvapalín sa považuje za homogénne horenie, ktorého charakteristickým znakom je plameň. Vo vyhláske MV SR č. 96/2004 Z. z. sú stanovené zásady protipožiarnej bezpečnosti pri manipulácií a skladovaní horľavých kvapalín, ťažkých vykurovacích olejov a rastlinných a živočíšnych tukov a olejov. Vyhláska definuje pojmy: horľavá kvapalina a horľavá kvapalina s nízkym bodom varu.

Cieľom príspevku je zisťovanie, stanovenie a porovnanie niektorých fyzikálno-chemických vlastností a požiaro-technických charakteristík horľavých kvapalín ropného pôvodu ako sú: ropa, benzín, petrolej, nafta a motorový olej.

2 Materiál a metódy

Dané vlastnosti a charakteristiky majú významný vplyv na bezpečnosť a ochranu pred požiarom pri skladovaní, manipulácií, preprave, spracovaní a výrobe kvapalín na báze ropy. Kvapaliny ropného pôvodu: ropa, benzín, petrolej, nafta a motorový olej z pohľadu svojich fyzikálno-chemických vlastností predstavujú zmesi uhlíkovodíkov, ktoré majú rôzne dĺžky uhlíkovodíkových reťazcov, ich zloženie sa nedá vyjadriť presným chemickým vzorcom. Hustota daných kvapalín je vo všeobecnosti menšia ako vody $1\ 000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, pričom minimálnu hustotu má benzín cca od $660 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a maximálnu hustotu má ropa cca do $1\ 000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, preto plávajú na jej povrchu a vo vode sú takmer nerozpustné. Bod varu ropných kvapalín sa pohybuje od minimálnej cca $30 \text{ }^\circ\text{C}$ pre ropu po maximálnu cca viac ako $360 \text{ }^\circ\text{C}$ pre motorový olej. Hustota ich pár v porovnaní so vzduchom je vyššia, pohybuje sa od minimálnej cca 2,8 po maximálnu pre benzín po cca 8 pre motorový olej, pary sú ťažšie ako vzduch a preto sa držia pri zemi,

composition of the crude oil, the raw material from which it is produced by fractional distillation, its processing methods and the temperature distillation curve during which the product is obtained by different boiling points.

3 Results and Discussion

The fire-technical characteristics of oil, gasoline, kerosene, diesel and motor oil are influenced by their physico-chemical properties. Flammable liquids based on technical practice and in terms of their flammability are assigned to the appropriate hazard classes based on the fire-technical characteristics of the flash point. Oil is divided into I. or exceptionally II. and III. hazard class has a flash point mostly less than 21 °C but can also be higher up to about 100 °C, gasoline is classified into hazard class I, has a flash point mostly less than 21 °C, kerosene belongs to II. hazard class has a flash point mostly more than 21 °C, diesel is divided into III. hazard class has a flash point of more than 55 °C, engine oil belongs to IV. has a flash point of approx. 200 °C. Fire-technical characteristics, the ignition temperature ranges from a minimum of approximately less than 220 °C for petrol and oil to a maximum of approximately 400 °C for kerosene and engine oil. Based on the ignition temperature, flammable petroleum liquids are assigned to appropriate temperature classes. Temperature class T3 based on the ignition temperature above 200 °C to 300 °C is divided into: oil, petrol and diesel. Temperature class T2 based on ignition temperature above 300 °C to 450 °C is divided into: kerosene and motor oil. The explosion limits of the given flammable liquids are relatively narrow, the lower explosion limit is from about 0.6 to 1.1 vol % and the upper explosion limit is from about 6.5 to 8 vol %. The explosion limits of the given flammable explosion limit is from about 0.6 to 1.1 vol% and the upper explosion limit is from about 6.5 to 8 vol %. The widest range of concentration limits of explosion is about 0.6 - 8% by volume of gas and diesel and engine oil are about 0.6 - 6.5% by volume. The lower explosion limit of the liquids is very low, i.e., a combustible assembly such as

hrozí nebezpečenstvo vzniku horľavých a výbušných zmesí. Fyzikálno-chemické vlastnosti horľavých kvapalín na báze ropy silno závisia od pôvodu, zloženia ropy, suroviny, z ktorej sa vyrábajú metódou frakčnej destilácie, spôsobov jej spracovania a najmä destilačnej krivky teplôt počas, ktorej sa daný produkt získava na základe rozdielnych bodov varu.

3 Výsledky a diskusia

Na požiaro-technické charakteristiky ropy, benzínu, petroleja, nafty a motorového oleja majú vplyv ich fyzikálno-chemické vlastnosti. Horľavé kvapaliny na základe technickej praxe a z pohľadu ich horľavosti, sa zadeľujú do príslušných tried nebezpečnosti na základe požiaro-technickej charakteristiky bodu vzplanutia. Ropa je zadená do I. alebo výnimočne II. a III. triedy nebezpečnosti, má bod vzplanutia väčšinou menej ako 21°C, ale môže byť aj vyšší až do cca 100°C, benzín je zadený do I. triedy nebezpečnosti, má bod vzplanutia väčšinou menej ako 21°C, petrolej patrí do II. triedy nebezpečnosti, má bod vzplanutia väčšinou viac ako 21°C, nafta je zadená do III. triedy nebezpečnosti, má bod vzplanutia cca vyšší ako 55°C, motorový olej patrí do IV. triedy nebezpečnosti, má bod vzplanutia cca vyšší ako 200°C. Požiaro-technická charakteristika teplota vznietenia sa pohybuje od minimálnej cca menej ako 220°C pri benzíne a rope po maximálnu cca viac ako 400°C pri petroleji a motorovom oleji. Na základe teploty vznietenia sa horľavé ropné kvapaliny zadeľujú do príslušných teplotných tried. Do teplotnej triedy T3 na základe teploty vznietenia nad 200°C do 300°C sú zadené: ropa, benzín a nafta. Do teplotnej triedy T2 na základe teploty vznietenia nad 300°C do 450°C sú zadené: petrolej a motorový olej. Koncentračné medze výbušnosti daných horľavých kvapalín sú pomerne úzke, dolná medza výbušnosti sa nachádza od cca 0,6 do 1,1 obj.% a horná medza výbušnosti sa nachádza od cca 6,5 do 8 obj.%. Najširší interval koncentračných medzí výbušnosti má benzín cca 0,6 - 8 obj.% a najužší interval majú nafta a motorový olej cca 0,6 – 6,5 obj.%. Dolná koncentračná medza výbušnosti daných kvapalín je veľmi nízka, to znamená, že horľavý súbor ako zmes vzduchu a pár horľavej kvapaliny sa môže rýchlo, ľahko vytvoriť, čo

a mixture of air and vapor of a combustible liquid can quickly, easily form, which increases the risk of fire and explosion when appropriately initiated by a source of enough activation energy. In terms of fire protection, the most hazardous oil-based flammable liquids are oil and gasoline alone, and the least risky are diesel and motor oil.

4 Conclusions

Each flammable liquid is characterized by its individual physico-chemical properties, fire-technical parameters and other characteristics. In common practice, industry, agriculture, but also households, flammable liquids occur and are used frequently, for example: in the form of fuels, lubricating oils, dyes, thinners or raw materials. Flammable liquids are stored in large-capacity tanks - containers, but also in small containers - containers of different volumes. They can be pumped and transported by piping. In normal practice, but also in technological processes of production, processing and handling in production and storage areas, when pumping and transporting flammable liquids, there is a danger of emergencies, especially fire or explosion, failure to observe safety, operational-technical regulations and laws on fire protection. The risk of fire or explosion as an undesirable event may arise especially when working with flammable liquids at higher pressures and temperatures close to their boiling point. Under given conditions, flammable liquids evaporate more intensively and form dangerous, flammable and explosive mixtures more easily. Oil-based flammable liquids are used throughout the economy, including in the energy sector, which is a key sector of critical infrastructure. Reducing the level of social vulnerability in the energy sector strengthens the security, economic and social stability of the state, increases its functionality, but also protects the lives and property of citizens.

zvyšuje nebezpečenstvo vzniku požiaru a výbuchu pri vhodnej iniciácii zdrojom zapálenia o dostatočnej aktivačnej energii. Z hľadiska ochrany pred požiarimi najrizikovejšími horľavými kvapalinami na báze ropy sú samotná ropa a benzín, najmenej rizikové sú nafta a motorový olej.

4 Záver

Každá horľavá kvapalina je charakterizovaná, svojimi individuálnymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami, požiaro-technickými parametrami a aj inými charakteristikami. V bežnej praxi, v priemysle, v poľnohospodárstve, ale aj v domácnostiach sa horľavé kvapaliny vyskytujú a používajú často, napr.: vo forme palív, mazacích olejov, farbív, riedidiel alebo surovín. Horľavé kvapaliny sa skladujú vo veľkokapacitných nádržiach - zásobníkoch, ale aj v malých obaloch - nádobách rôzneho objemu. Je možné ich prečerpávať a prepravovať potrubnými rozvodmi. V bežnej praxi, ale aj v technologických procesoch výroby, pri spracovaní a manipulácii vo výrobných a skladovacích priestoroch, pri prečerpávaní a preprave horľavých kvapalín, všade hrozí nebezpečenstvo vzniku mimoriadnych udalostí najmä požiaru alebo výbuchu, pri nedodržaní bezpečnostných, prevádzkovo-technických predpisov a zákonov o ochrane pred požiarimi. Nebezpečenstvo vzniku požiaru alebo výbuchu ako nežiaduca udalosť môže nastať najmä pri práci s horľavými kvapalinami pri vyšších tlakoch a teplotách blízkych ich bodu varu. Za daných podmienok sa horľavé kvapaliny intenzívnejšie vyparujú a ľahšie vytvárajú nebezpečné, horľavé a výbušné zmesi. Horľavé kvapaliny na báze ropy sa používajú v celom hospodárstve, a to aj v energetike, ktorá patrí ku kľúčovým sektorom kritickej infraštruktúry. Znižovanie miery spoločenskej zraniteľnosti v energetike posilňuje bezpečnosť, ekonomickú a spoločenskú stabilitu štátu, zvyšuje jeho funkčnosť, ale i ochranu životov a majetku občanov.

“Assessing the vulnerability of the company due to the failure of important systems and services in the power industry”.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou VEGA MŠVVaŠ a SAV registračné číslo projektu 1/0371/19 s názvom (2019-2021): “Posudzovanie zraniteľnosti spoločnosti v dôsledku zlyhania dôležitých systémov a služieb v elektroenergetike”.

Acknowledgments

This work was supported by VEGA MŠVVaŠ and SAS Agency Registration Number 1/0371/19 entitled (2019-2021):

References / Literatúra

- [1] Project number VEGA 1/037119 MŠVVaŠ and SAS named (2019-2021): “Assessing the vulnerability of the company due to the failure of important systems and services in the electricity sector“.
- [2] Act of the National Council of the Slovak Republic No. 311/2001 Coll. on fire protection.
- [3] Coneva, I.: Fire Hazards in the Production of Cellulose-Based Products, 2009 [thesis: electronic source -CD] / Iveta Coneva; supervisor Katěřina Orliková.- VŠB - Technical University of Ostrava, Czech Republic, Faculty of Safety Engineering, Department of Fire Protection; field of study: Fire Protection and Industrial Safety, doctoral study program: Fire Protection and Safety; defends. 03.03.2009. Publish info: Ostrava: [s.n.], 2008 Range: p. 158.
- [4] Orliková, K., Štroch, P.: Chemistry of the combustion process. Ostrava: SPBI 1999. ISBN 80-86111-39-3.
- [5] Balog, K. Kvarčák, M.: Fire dynamics, 1999. 1st edition. Ostrava: Edition SPBI Spektrum, vol. 22, 1999. ISBN 80-86111-44-X.
- [6] Šenovský, M., Balog, K., Kvarčák, M., Bečák, P., Netopilová, M., Bradáčová, I., Prokop, P.: Basics of fire engineering, 2004, 1st edition, Ostrava: Edition SPBI Spektrum, vol. 38, 2004. ISBN 80-86634-50-7.
- [7] Kvarčák, M.: Basics of fire protection, 2005 1 st edition. Ostrava: Edition SPBI Spektrum, vol.44, 2005. ISBN 80-86634-655.
- [8] Balog, K., Kačíková, D., Martinka, J.: Investigation of causes of fires, 2015. 1st edition. University textbook, Zvolen: Technical University in Zvolen, Faculty of Wood Technology 2015. ISBN 978-80-228-2831-4.
- [9] Tureková, I., Babelová, E.: Fire hazards. In: FIRECO 2003:Proceedings: v. International conference, Trenčín 24.-25. May 2003, p. 183 -186.
- [10] Kačíková, D., Netopilová, M., Osvald, A.: Wood and its thermal degradation, 2006. Edition SPBI, VŠB-TU Ostrava, 2006, ISBN 80-86634-78-7.
- [11] Zachar, M., Majlingová, A., Martinka, J., XU, Qiang, Balog, K., Dibdiaková, J., Poledňák, P., Rybakowski, M.: Impact of oak wood ageing on the heat release rate and the yield of carbon monoxide during fire. European journal of environmental and safety sciences:, 2014 scientific journal of the European Science and Research Institute and the Association of Fire Engineering. 2014. Vol. 2, N. Issue 1, p. 1-4. ISSN 1339-472X.

- [12] Qiang, Xu., Cong, J., Majlingova, A., Restas, A.: Discuss the heat release capacity of polymer derived from microscale combustion calorimeter. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. July 2018, zv. Volume 133, Issue 1, pp 649–657 | ISSN: 1388-6150 (Print) 1588-2926 (Online).
- [13] Osvaldova, L., Petho, M.: Occupational Safety and Health During Rescue Activities, 2015 Conference: 6th International Conference on Applied Human Factors and Ergonomics (AHFE) Location: Las Vegas, NV Date: JUL 26-30, 2015, 6th International Conference on Applied Human Factors and Ergonomics (ahfe 2015) and the Affiliated Conferences, ahfe 2015 Book Series: Procedia Manufacturing Volume: 3 Pages: 4287-4293 Published: 2015.
- [14] Poledňák, P., Orinčák, M. : Resolving natural crisis situations, 2011, University textbook. FBI, University of Žilina, EDIS 2011, p.323, ISBN 9788055403397.
- [15] Decree of the Ministry of Interior of the Slovak Republic No. 96/2004 Coll., Laying down the principles of fire safety handling and storage of flammable liquids, heavy fuel oils and vegetable oils animal fats and oils.
- [16] Šenovský, M., Balog, K., Hanuška, Z., Šenovský, P.: Dangerous substances II, 2004, 1st edition, Ostrava : Edition SPBI Spektrum, vol. 36, 2004 ISBN 80-86634-47-7.
- [17] Steinleitner, H.-D. et al., 1980: Tables of dangerous and flammable substances, 1980 Praha: SPO ČSSR, 1980.
- [18] Veľková, V., Bubeníková, T.: Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in hydraulic oil. *Acta Facultatis Ecologiae: journal of Faculty of Ecology and Environmental Sciences Technical University in Zvolen*. Zvolen, 2010, 23, 11-135. ISSN 1336-300X.
- [19] Orinčák, M., Michalovič, R.: Environmental limit factor verification of the dangerous substances release by an assessment software, 2016 In: SGEM 2016 : 16th international multidisciplinary scientific conference on social sciences & arts : conference proceedings : Book 5 : ecology, economics, education and legislation : June 28 - July 6, 2016 Albena, Bulgaria. Vol. 2. – ISSN 1314-2704. - Sofia: STEF92 Technology, 2016. - ISBN 978-619-7105-66-7. - S. 311-316.
- [20] Orinčák, M., Müllerová, J.: The effectiveness of professional and improvised sorption material, 2017, In: SGEM 2017 : ecology and environmental protection : 17th international multidisciplinary scientific geoconference : conference proceedings : 29 June - 5 July, 2017, Albena, Bulgaria. - Sofia: STEF92 Technology, 2017. - ISBN 978-619-7408-09-6. - [7]

Proposal of suitable treatment of technical textiles with flame retardants

Návrh vhodnej úpravy materiálu z technických textílií retardérmí horenia

Anna Danihelová^{1,*}, Patrik Ščensný², Tomáš Gergel³

^{1,2} Department of Fire Protection, Technical University in Zvolen, Faculty of Wood Sciences and Technology, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovak Republic; danihelova@is.tuzvo.sk, xscensny@is.tuzvo.sk

³ National Forest Centre, Forest Research Institute, T.G. Masaryka 22, 960 92 Zvolen, Slovak Republic; gergel@nlesk.org

* Corresponding author: danihelova@is.tuzvo.sk

Original scientific paper

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

Abstract

Buildings play a very important role in energy consumption and in releasing emissions into the air [2]. Therefore, one of the most important challenges in constructing new and reconstructing older buildings is to reduce the energy consumption used to heat or cool them. This paper presents the fire-technical and acoustic properties of insulating panels made of recycled technical textile Senizol AT XX2 TL60 treated with two liquid retardants (Isonem Anti-fire solution and HR Prof) as well as a carbon fabric that was mechanically attached to the surface of the insulation panels. Ignitability of building products subjected to direct impingement of flame and calorific value was studied. Results of measurement confirmed the classification into the Class E reaction to fire. After fire protection of insulating panels with retardants and carbon it can be classified in a lower class of reaction to fire but must be confirmed by performing a Single Burning Item (SBI) test. Fire treatment with liquid retardants has also been shown to be effective in the radiant heat test as it has prevented complete thermal degradation of the samples. Results of sound absorption measurements show that liquid retardant treatment is preferable to carbon fiber treatment, as the difference from the original absorbency of the panels were minimal.

Keywords: Recycled textiles, Flame retardant, Reaction to fire, Combustion heat, Sound absorption

1 Introduction

Today we must face various problems such as global warming, ozone depletion, waste accumulation and so on [1]. Buildings play a very important role in energy consumption and in releasing emissions into the air [2]. Therefore, one of the most important challenges in constructing new and reconstructing older buildings is to reduce the energy consumption used to heat or cool them. By choosing the right thermal insulation material and the right application, it is possible to reduce energy consumption by 50 – 70 % [3]. For this can be

1 Úvod

V súčasnosti musíme čeliť rôznym problémom, ako sú globálne otepľovanie, narušenie ozónovej vrstvy, hromadenie odpadu a podobne [1]. Budovy zohrávajú veľmi dôležitú úlohu v spotrebe energie a tiež pri uvoľňovaní emisií do ovzdušia [2]. Preto je jednou z najdôležitejších výziev pri konštruovaní nových a rekonštruovaní starších stavieb znižovanie spotreby energie, ktorá sa využíva pri ich vykurovaní alebo ochladzovaní. Na tieto účely sa využívajú izolačné materiály, ktoré pri správnej inštalácii a vhodnom druhu used thermal insulation

panels made of recycled technical textiles from automotive industry.

This paper deals with fire-technical and acoustic properties of insulating panels made of recycled technical textiles (Fig. 1). Used material consists mainly of synthetic materials and is classified in Class E reaction to fire. In view of this, it's necessary to propose its treatment with a suitable flame retardant, which must not adversely affect other technical, hygienic or aesthetic properties [4] required for use in building.

môžu znížiť spotrebu energie až o 50 – 70 % [3]. Ukazuje sa, že na tepelnú izoláciu je možné využiť panely z recyklovaných technických textílií, ktoré pochádzajú z automobilov.

Tento príspevok sa zaoberá požiarotechnickými a akustickými vlastnosťami izolačných panelov zhotovených z recyklovaných technických textílií (Obr. 1). Použitý materiál pozostáva prevažne zo syntetických materiálov a je zaradený do triedy E reakcie na oheň. Vzhľadom k tomu je potrebné navrhnuť jeho úpravu vhodným retardérom horenia, ktorý nesmie negatívne ovplyvniť iné technické, hygienické, či estetické vlastnosti [4] požadované pri využití v stavebných konštrukciách.



Fig 1. Insulating panel samples intended for experiments.

Obr. 2 Vzorok izolačných panelov určených na experimenty

2 Material and Methods

Senizol AT XX2 TL60 was used for research purposes. Material consists of pulped and reprocessed textile material. Samples were dimensionally prepared according to the conditions of each test method and treated with two liquid retardants (Isonem Anti-fire solution and HR Prof) as well as a carbon fabric that was mechanically attached to the surface of the insulation panels. The liquid retardant treatment was done by soaking both sides of samples in polypropylene container and the excess liquid was let to drop off.

Tests which were used to determine the fire-technical properties were STN EN ISO 11925-2:2011: Reaction to fire tests – Ignitability of building products subjected to direct impingement of flame – Part 2: Single-flame source test [5]. Next was the test method EN ISO 1716 : 2010 - 12. Reaction to fire tests for

2 Materiál a metódy

Na účely výskumu bol použitý materiál Senizol AT XX2 TL 60. Materiál pozostáva z rozvlákneneho a prepracovaného textilného materiálu. Vzorok materiálu boli rozmerovo pripravené podľa požiadaviek jednotlivých skúšobných metód a upravené pomocou dvoch kvapalných retardačných látok (Isonem anti-fire solution a HR Prof) a tiež uhlíkovou tkaninou, ktorá bola mechanicky pripevnená na povrch izolačných panelov. Úprava kvapalnými retardérami bola vykonaná tak, že vzorky boli v ňom z oboch strán namáčané a následne sa prebytočná kvapalina nechala odkvapkať. Použité retardéry boli polypropylénovej nádobe.

Pre zistenie vplyvu použitého retardéra horenia na požiarotechnické vlastnosti skúmaného materiálu bol použitý test jednoplameňovým zdrojom. Test vychádzal z požiadaviek uvedených v norme STN EN ISO 11925-2:2011: Skúšky reakcie na oheň.

products – Determination of the gross heat of combustion (calorific value) [6]. The last test for completion the fire characteristics of the material was a non-standard radiant heat test. Method to evaluate the absorption properties of the examined material was used STN EN ISO 10534-2: Acoustics – Determination of sound absorption coefficient and impedance in impedances tubes – Part 2: Transfer-function method [7].

3 Results and Discussion

After ignitability test, the raw material was found to be easily ignitable and the flame spreads rapidly across the sample surface. However, the limit of 15 cm was not exceeded during the prescribed test time. After the sample's treatment with HR Prof, local heating of the samples was observed without further flame development. At material treated with Isonem Anti-fire solution samples didn't ignite, and smoke formation was also significantly reduced compared to previous modification. The last modification was samples protected with a carbon fiber. In this case, samples didn't burn, only local charred due to the high temperature on the opposite side of the carbon layer was observed.

Evaluation of the mass loss that was carried out by the radiant heat test is given in Tab. 1.

Zapáliteľnosť stavebných výrobkov vystavených priamemu pôsobeniu plameňového horenia. Časť 2: Skúška jednoplameňovým zdrojom [5]. Druhým testom bolo stanovenie spalného tepla podľa normy STN EN ISO 1716:2010-12. Skúšky reakcie na oheň. Stanovenie celkového spalného tepla [6]. Posledným použitým testom bola nenormová skúška sálavým zdrojom tepla. Na hodnotenie zvukovej pohltivosti skúmaného materiálu bol využitý postup podľa normy STN EN ISO 10534-2: Akustika. Určovanie koeficienta zvukovej pohltivosti a akustickej impedancie v imedančných trubiciach. Časť 2: Metóda transformačnej funkcie [7].

3 Výsledky a diskusia

Po vykonaní skúšky zapáliteľnosti sa zistilo, že neupravený materiál je ľahko zapáliteľný a plameň sa po povrchu vzorky rýchlo šíri. Počas predpísaného času skúšky však ani v jednom prípade vrchol plameňa nepresiahol výšku 15 cm. Po úprave vzoriek látkou HR Prof bolo pozorované lokálne zahorenie vzorky bez ďalšieho rozvoja plameňa. V prípade materiálu, ktorý bol upravený látkou Isonem Anfi-fire solution nedošlo k zapáleniu vzoriek a tiež bola značne obmedzená tvorba dymu v porovnaní s predchádzajúcimi modifikáciami. Poslednou úpravou bola ochrana povrchu vzorky uhlíkovou tkaninou. V tomto prípade nedošlo k zahoreniu vzorky, len k lokálnemu zuhoľnateniu vplyvom vysokej teploty na opačnej strane uhlíkovej vrstvy.

Priemerný hmotnostný úbytok upravených a neupravených vzoriek materiálu pri pôsobení sálavého zdroja tepla je uvedený v Tab. 1.

Tab. 1 Mass loss after radiant heat test**Tab. 1** Hmotnostný úbytok po skúške sálavým teplom

Sample modification/ Modifikácia vzorky (-)	Average original sample mass/Priemerná pôvodná hmotnosť vzorky (g)	Average mass loss/Priemerný hmotnostný úbytok (%)
Original state/ Bez úpravy	21.72	2.17
Isonem Anti-fire Solution	33.2	12.51
HR Prof	31.84	10.23
Woven carbon layer/ Tkaný uhlík	22.918	1.97

Mass loss of samples are higher when they are treated with liquid retardants due to increased initial mass and release of bound substances from retardants. In contrast, degradation of the material by high radiant heat was bigger on untreated samples and samples with woven layer, which remained only as a dark melt.

Results of the combustion heat test are shown in Tab. 2. Values show that the combustion heat of evaluated material is lower than that of other polymeric materials.

Values of the sound absorption coefficient of insulating panels, which were performed at different frequencies in the large Kundt's tube, are given in Tab. 3.

Výsledné hodnoty hmotnostného úbytku sú vyššie pri úprave kvapalnými retardérmi čo bolo spôsobené zvýšením počiatocnej hmotnosti a uvoľňovaním naviazaných látok z retardérov. Naopak, degradácia materiálu sálavým teplom sa prejavila viac na vzorkách bez úpravy a vzorkách s úpravou tkaným uhlíkom, pričom z panelov ostala len tmavá tavenina.

Výsledky zo skúšky spálneho tepla sa nachádzajú v Tab. 2. Hodnoty dokazujú, že spálne teplo hodnoteného materiálu patrí k nižším v porovnaní s inými polymérnymi materiálmi.

Hodnoty koeficienta zvukovej pohltivosti izolačných panelov, ktorého merania sa uskutočnili pri rôznych frekvenciách vo veľkej Kundtovej trubici sú uvedené v Tab. 3.

Tab. 2 Combustion heat**Tab. 2** Spálne teplo

Sample mass/ Hmotnosť vzorky (g)	Combustion heat of insulation panel samples/ Spálne teplo vzorky izolačného panelu (MJ/kg)	Amount of ash/ Množstvo popola (%)
0.4458	22.66	0.29
0.4568	22.48	0.26
0.4507	22.53	0.26

Tab. 3. Sound absorption coefficient of materials before and after flame retardant treatment**Tab. 3.** Koeficient zvukovej pohltivosti materiálov pred a po úprave retardérom horenia

No./ Por. číslo	Modification/ Spôsob úpravy	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	α (-)			
			f (Hz)	250	500	1000
1.	Original state/ Bez úpravy	59.41	0.41	0.82	0.93	0.89
2.	HR Prof/ Úprava: HR Prof	76.60	0.40	0.81	0.93	0.89
3.	ISONEM Anti-Fire Solution/ Úprava: ISONEM	72.24	0.39	0.79	0.92	0.89
4.	Woven carbon layer/ Uhlíkové vlákno	62.26	0.34	0.70	0.80	0.83

4 Conclusions

In conclusion, results of measurement according to STN EN 13501-1+A1 methodology confirmed the classification into the Class E reaction to fire [8]. After fire protection of insulating panels with retardants and carbon fiber has been carried out, it can be classified in a lower class of reaction to fire but must be confirmed by performing a Single Burning Item (SBI) test. Fire treatment with liquid retardants has also been shown to be effective in the radiant heat test as it has prevented complete thermal degradation of the samples. Results of sound absorption measurements show that liquid retardant treatment is preferable to carbon fiber treatment, as the difference from the original absorbency of the panels were minimal.

4 Záver

Na záver je možné konštatovať, že výsledky meraní podľa metodiky STN EN 13501-1+A1 potvrdili zaradenie do triedy reakcie na oheň E [8]. Po vykonaní protipožiarnej ochrany izolačných panelov retardačnými látkami a uhlíkovým vláknom je možné ho zaradiť do nižšej triedy reakcie na oheň, ktoré však musí byť potvrdené vykonaním SBI (Single Burning Item) testu. Protipožiarne ochrana kvapalnými retardérmi horenia sa ukázala ako efektívna aj pri teste sálavým zdrojom tepla, keďže zabránila úplnej termickej degradácii vzoriek. Výsledky meraní zvukovej pohltivosti dokazujú, že úprava kvapalnými retardérmi je vhodnejšia ako úprava uhlíkovým vláknom, keďže odchýlky od pôvodnej hodnoty pohltivosti panelov boli minimálne.

References / Literatúra

- [1] Houghton, J. T. – Ding, Y. – Griggs, D. J. – Noguera, M. a kol. 2001. Climate change 2001: The Scientific Basis. Cambridge : Press Syndicate of the University of Cambridge, 2001.
- [2] Sartori, I. – Hestnes, A. G. 2007. Energy use in the life cycle of conventional and low-energy buildings: A review article. In: Energy and buildings, Elsevier, 2007, vol. 39, s. 249-257.
- [3] Al-Homoud, M. S. 2005. Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials. In: Building and environment. Elsevier, 2005, vol. 40, s. 353-366.
- [4] Osvaldová, L.: Retardéry horenia. Arpos, 18-19, 2005, s. 18-21, ISSN 1335-5910

- [5] STN EN ISO 11925-2:2011: Skúšky reakcie na oheň. Zapáliteľnosť stavebných výrobkov vystavených priamemu pôsobeniu plameňového horenia. Časť 2: Skúška jednoplameňovým zdrojom.
- [6] EN ISO 1716: 2010-12. Skúšky reakcie výrobkov na oheň. Stanovenie celkového spalného tepla.
- [7] STN EN ISO 10534-2: Akustika. Určovanie koeficienta zvukovej pohltivosti a akustickej impedancie v impedančných trubiciach. Časť 2: Metóda transformačnej funkcie (ISO 10534-2:1998).
- [8] STN EN 13501-1+A1: Klasifikácia požiarnych charakteristík stavebných výrobkov a prvkov stavieb. Časť 1: Klasifikácia využívajúca údaje zo skúšok reakcie na oheň (Konsolidovaný text)

Influence of Ventilation on Working Environment of Firefighters in Case of Fire Intervention in the Road Tunnel

Vplyv ventilácie na pracovné prostredie hasičov pri hasiacom zásahu v cestnom tuneli

Stanislava Gašpercová^{1,*}, Linda Makovická Osvaldová², Miroslava Vandlíčková³

^{1, 2, 3} Department of Fire Engineering, Faculty of Security Engineering, University of Žilina, ul. 1. mája 32, 010 26 Žilina, Slovak Republic; stanislava.gaspercova@fbi.uniza.sk, linda.makovicka@fbi.uniza.sk, miroslava.vandlickova@fbi.uniza.sk

* Corresponding author: stanislava.gaspercova@fbi.uniza.sk

Original scientific paper

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

Abstract

The paper is focusing the application of progressive computer aided modelling techniques to study the fire dynamics in and mainly the influence of fire ventilation on working environment of intervening firefighters during the road tunnel fire. To model the fire behavior, the Fire Dynamic Simulator was used, because it is the most widely used Computer Fluid Dynamics (CFD) model in fire engineering. The main factor of the influence of ventilation on the fire and smoke conditions in the tunnel tube was the smoke dissipation. In modelling, the direction of the ventilation and the wind was identical from the left to the right. In case of the fire scenario with the ventilation switched on, in about 170 s after the ventilators are switched on, a half of the tunnel tube was vented. After another 80 s, the remaining part of the tunnel tube was vented, up to the point of the fire. In the fire scenario without the ventilation switched on, the entire tunnel tube was full of smoke already at the point of 600 s and it remained so until the end of simulation.

Keywords: Fire; Fire Modeling; Fire Ventilation; Road Tunnel; Smoke Dispersion

1 Introduction

We selected Fire Dynamics Simulator (FDS) computer program to model fire behavior in the selected tunnel Šibenik. The reasons for choosing this program include its popularity, it is the most widely used CFD model in engineering and is freely available and allows for valuable graphical outputs. This is a computer model based on the Navier-Stokes equations applied to low-speed gas flow during a fire, thermal dissipation through radiation and also an estimation of the concentration of individual substances released by the fire [1]. It solves differential equations describing the development of fire through input data from a text file called a source code. Commands

1 Úvod

Pre modelovanie správania sa požiaru vo vybranom tuneli sme si zvolili počítačový program Fire Dynamics Simulator (FDS). Tento program sme zvolili z dôvodu, že je v inžinierskej praxi najuznávanejším CFD modelom a zároveň je voľne šíriteľný a umožňuje vytvárať cenné grafické výstupy. Jedná sa o počítačový model založený na báze Navier-Stokesových rovníc aplikovaných na nízkorychlostné prúdenie plynov pri požari, šírenia tepla prostredníctvom radiácie a takisto odhadu koncentrácie jednotlivých látok uvoľnených pri požari [1]. Rieši diferenciálne rovnice, ktoré popisujú vývoj požiaru prostredníctvom vstupných dát z textového

must not be arranged in a certain order in the source code, but in terms of clarity, it is advisable to follow a certain logical structure in creating the source code [2].

2 Material and Methods

2.1 General model information

This is basic simulation information, e.g. its name, ambient temperature before the start of simulation, basic material parameters, etc. The preset ambient temperature is 20 °C but can be changed to any temperature.

2.2 Calculation of time and area

It defines the time and area where the simulation takes place. The time counts in seconds, and it is possible to set practically an unlimited length of time. Regarding the calculation time, we set a 1800 second period. For the time t_0 , we used the starting time of fire, and the fire extinction occurred after 1500 s from the beginning of the simulation.

Since the FDS program uses rectangular geometry, for its calculations and division of the calculated space into cells that make up a rectangular calculating grid, the tunnel geometry, which has a circular cross section at the top, has to be adapted to these requirements. In order to achieve the most accurate shaping of the space, a grid of 0.5 x 0.5 x 0.5 m was chosen, i.e. after recalculation, the difference between the real conditions and the rectangular geometry used in the calculations was only 0.97%. The total number of calculating cells was 617,808 for the whole tunnel, and in a 10-meter radius of fire, a grid with a cell size of 0.25 x 0.25 x 0.25 m was chosen for more detailed modeling.

2.3 Materials and boundary conditions

Their correct definition is the basic parameter for the relevant course and the results of the whole simulation. For all solid bodies which are located in or bounded by the burning space, it is necessary to determine, in particular, their thermal and fire performance characteristics, such as their thermal conductivity coefficient, bulk density, thermal capacity, and emissivity. Regarding the boundary structures, their thickness, color and temperature should also be determined. Lining of the tunnel is designed as reinforced concrete.

súboru nazývaného zdrojový kód. Príkazy nemusia byť v zdrojovom kóde usporiadané v určitom nemennom poradí, avšak z hľadiska prehľadnosti je vhodné pri vytváraní zdrojového kódu postupovať podľa určitej logickej štruktúry [2].

2 Materiál a metódy

2.1 Všeobecné informácie o modeli

Jedná sa o základné informácie o simulácii ako je napr. jej názov, okolitá teplota pred začiatkom simulácie, parametre základného materiálu a pod. Prednastavená okolitá teplota je stanovená na 20 °C, je však možné ju nastaviť na akúkoľvek teplotu.

2.2 Výpočtový čas a oblasť

Definuje sa doba a oblasť, pre ktorú bude simulácia prebiehať. Doba sa počíta v sekundách a podľa potreby je možné nastaviť prakticky neobmedzene dlhý časový úsek. Za výpočtový čas sme stanovili časový úsek 1800 s. Za čas t_0 sme určili čas začiatku požiaru a dohorovanie požiaru nastalo v čase 1500 s od začiatku simulácie.

Keďže program FDS na svoje výpočty používa pravouhlú geometriu a delí výpočtový priestor na bunky, ktoré tvoria pravouhlú výpočtovú mriežku musela byť geometria tunela, ktorá má v hornej časti kruhový prierez, prispôbená týmto požiadavkám. Pre dosiahnutie čo najpresnejšieho vytvarovania priestoru bola zvolená mriežka o rozmere 0,5 x 0,5 x 0,5 m, tzn. po prepočítaní bol rozdiel medzi reálnymi podmienkami a pravouhlou geometriou použitou pri výpočtoch len 0,97 %. Celkový počet výpočtových buniek bol pre celý tunel 617 808, pričom v okruhu 10 m od požiaru sa pre jeho detailnejšie modelovanie zvolila jemnejšia mriežka s rozmermi bunky 0,25 x 0,25 x 0,25 m.

2.3 Materiály a okrajové podmienky

Ich správna definícia je základným parametrom pre relevantný priebeh a výsledky celej simulácie. Pre všetky pevné telesá, ktoré zvolili ultra-rýchly rozvoj požiaru, kedy maximálny výkon predstavujúci 6,25 MW bol dosiahnutý za 85 s od začiatku požiaru. Maximálny výkon požiaru bol udržiavaný počas celej doby simulácie až po čas 1 500 s,

2.4 Solid bodies

Ventilators and automobiles, located in the tunnel tube from its beginning to the point of fire, have been designed as solid bodies influencing the flow of combustion products. Tunnel ventilation has been designed as longitudinal with three sets of ventilators in each tunnel tube. Turning on the ventilators is set to 600 s after the simulation of fire starts. To compare the fire behavior in the tunnel, we have the fire with the same properties and boundary conditions and we let it operate with the ventilation switched on as well as without turning on the ventilation. However, since the state of absolute windlessness is unusual in the exterior and almost impossible in the tunnels, in both cases (with the ventilation switched on and without the ventilation switched on), we set the air flow rate to $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.5 Source of fire and fire definition

As a source of burning, we can use any liquid or solid substance. In the case of using solid combustible substance, it is also necessary to define an initiating source which will serve to start the pyrolysis process. If we select a liquid for a combustible substance, we do not need to describe the initiating source, the substance will start to burn by itself. We chose the diesel fuel as it is a common fuel and its smoke is dark, heavy and toxic. We determined the area from which the diesel fuel burnt away at $5 \times 2 \text{ m}$, which is approximately the size of one smaller truck. The maximum fire performance that was maintained throughout the simulation period was 6.25 MW, which we can imagine as a fire of two passenger cars or one smaller truck. Regarding this paper, we chose the ultra-fast fire development, where the maximum power of 6.25 MW was achieved in 85 s from the beginning of the fire. The maximum fire performance was maintained throughout the simulation period up to 1500 s when the fire performance was linearly falling down to zero. Both fire scenarios (without the ventilation and with the ventilation switched on) had, due to further comparison of the results, the same thermal performance of fire.

2.6 Measurement devices

Since the main purpose of simulating the effect of fire is to find out how a fire is behaving

kedy výkon požiaru lineárne klesal až k nule. Obidva požiarne scenáre (bez zapnutia sa nachádzajú v priestore horenia alebo ho ohraničujú sa stanovujú najmä ich tepelnotechnické a požiarotechnické vlastnosti ako napr. súčiniteľ tepelnej vodivosti, objemová hmotnosť, merná tepelná kapacita a emisivita. Pre ohraničujúce konštrukcie je potrebné stanoviť aj ich hrúbku, farbu a teplotu. Ostenie tunela je navrhnuté ako železobetónové.

2.4 Pevné telesá

Ako pevné telesá ovplyvňujúce tok splodín horenia boli navrhnuté nielen ventilátory ale aj automobily, ktoré sú umiestnené v tunelovej rúre od jej začiatku až po miesto požiaru. Vetranie v tuneli bolo navrhnuté ako pozdĺžne s tromi sadami ventilátorov v každej tunelovej rúre. Zapnutie ventilátorov sme nastavili na 600 s po začiatku simulácie/požiaru. Pre porovnanie správania sa požiaru v tuneli sme požiar s rovnakými vlastnosťami a okrajovými podmienkami nechali pôsobiť so zapnutou ventiláciou ako aj bez zapnutia ventilácie. Keďže však stav absolútneho bezvetria je v exteriéri ojedinelý a v rámci tunelov v podstate nemožný, v oboch prípadoch (pri zapnutej ventilácii aj bez zapnutej ventilácie) sme nastavili rýchlosť prúdenia vzduchu na hodnotu $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.5 Zdroj horenia a definovanie požiaru

Ako zdroj horenia môžeme použiť akúkoľvek kvapalnú alebo tuhú látku. V prípade použitia tuhej horľavej látky je nutné definovať aj iniciačný zdroj, ktorý bude slúžiť na začatie procesu pyrolýzy. Ak za horľavú látku zvolíme kvapalinu, iniciačný zdroj nemusíme popísať, látka začne horieť samovoľne. Rozhodli sme sa pre motorovú naftu, nakoľko sa jedná o bežné palivo a jeho dym je tmavý, ťažký a toxický. Plochu z ktorej nafta odhorievala sme stanovili na $5 \times 2 \text{ m}$ čo sú približne rozmery jedného menšieho nákladného automobilu. Maximálny výkon požiaru, ktorý bol udržiavaný počas celej doby simulácie predstavoval hodnotu 6,25 MW, čo si môžeme predstaviť ako požiar dvoch osobných automobilov alebo jedného menšieho nákladného automobilu. Pre príspevok sme zvolili ultra-rýchly rozvoj požiaru, kedy maximálny výkon predstavujúci 6,25 MW bol dosiahnutý za 85 s od začiatku požiaru.

in a defined space, what maximum temperatures can be reached, how the smoke can spread through the space and the rate of fire over time, we can monitor these and other variables by the means of four options [2]:

- define devices that will monitor the temperature, smoke, air flow rate, composition of combustion products, etc.,
- view the distribution of particular monitored quantity in the space or in the selected cutting plane,
- to show the distribution of monitored quantity on the surfaces of the bodies,
- to create a spatial isosurface that joins all points with the same value of the selected quantity throughout the monitored space.

In tunnel fires, one of the most important parts of the tunnel is fire ventilation. Its main function is to remove the combustion products from the site of the fire outside the tunnel tube and to ensure the appropriate living conditions for escaping persons and the firefighters.

3 Results and Discussion

As the main factor of the influence of ventilation on the conditions in the tunnel tube at the event of fire, we have chosen to visualize the tunnel tube smoke dissipation. Figure 1 illustrates the tunnel tube smoke dissipation with the ventilation switched on after 600 s, 770 s, 850 s, and 1800 s. Figure 2 shows tunnel tube smoke dissipation after 600 s, 770 s, 850 s, and 1800 s but no longer with the effect of the ventilation switched on.

Maximálny výkon požiaru bol udržiavaný počas celej doby simulácie až po čas 1500 s, kedy výkon požiaru lineárne klesal až k nule. Obidva požiarne scenáre (bez zapnutia ventilácie a so zapnutou ventiláciou) mali kvôli ďalšiemu porovnaniu dosiahnutých výsledkov priebeh tepelného výkonu požiaru rovnaký.

2.6 Meracie zariadenia

Keďže hlavným cieľom simulácie účinku požiaru je zistenie ako sa požiar správa v definovanom priestore, aké maximálne teploty môže dosahovať, ako sa môže šíriť dym priestorom a rýchlosť postupu požiaru v čase, môžeme tieto a ešte ďalšie veličiny sledovať pomocou štyroch možností [2]:

- definovať zariadenia, ktoré budú bodovo sledovať teplotu, dym, rýchlosť prúdenia vzduchu, zloženie splodín horenia a pod.,
- zobrazit' rozloženie určitej sledovanej veličiny v priestore alebo vo vybranej rezovej rovine,
- znázorniť rozloženie sledovanej veličiny na povrchu telies,
- vytvoriť priestorovú izoplochu, ktorá v celom sledovanom priestore spojí všetky body s rovnakou hodnotou vybranej veličiny.

Pri požiaroch v tuneloch je jednou z najdôležitejších častí tunela požiarne ventilácia. Jeho hlavnou funkciou je odvádzať splodiny horenia z miesta požiaru mimo tunelovej rúry a zabezpečiť vhodné životné podmienky unikajúcim osobám a zasahujúcim hasičom.

3 Výsledky a diskusia

Ako posledný faktor vplyvu ventilácie na podmienky v tunelovej rúre pri požiaru sme si zvolili vizualizáciu zadymenia tunelovej rúry. Obr.1 ilustruje zadymenie tunelovej rúry so zapnutou ventiláciou v čase 600 s, 770 s, 850 s a 1 800 s. Obr. 2 ukazuje zadymenie tunelovej rúry tiež v čase 600 s, 770 s, 850 s a 1 800 s ale už bez vplyvu zapnutej ventilácie.

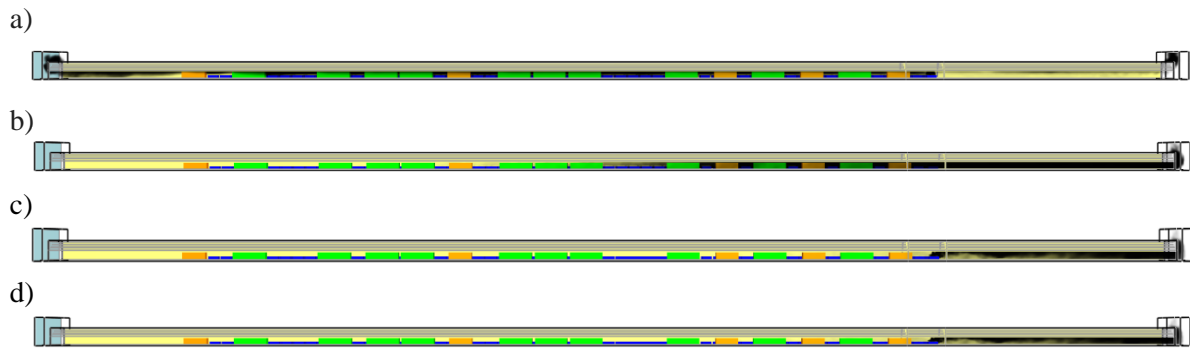


Fig 1. Visualization of the tunnel tube smoke dissipation at different times from the beginning of the fire (with the ventilation switched on): a) 600 s, b) 770 s, c) 850 s, d) 1 800 s

Obr. 1 Vizualizácia zadymenia tunelovej rúry v rôznych časoch od začiatku požiaru (pri zapnutej ventilácii) v čase: a) 600 s, b) 770 s, c) 850 s, d) 1 800 s

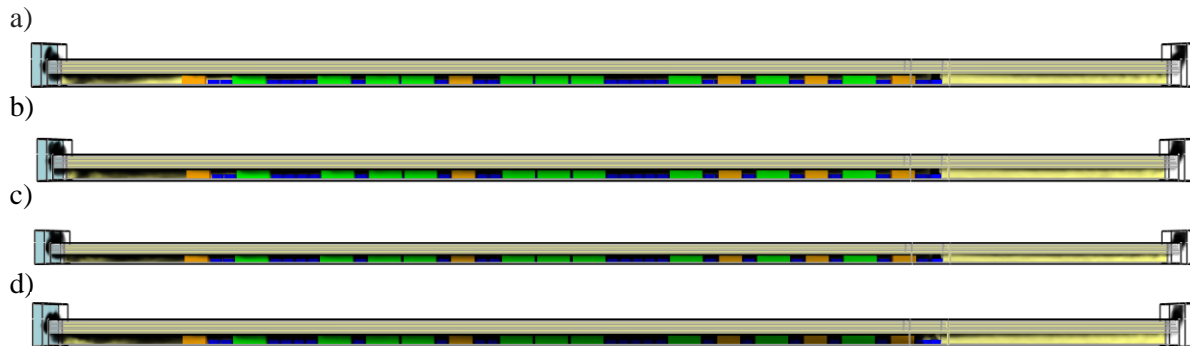


Fig 2. Visualization of the tunnel tube smoke dissipation at different times from the beginning of the fire (without the ventilation switched on): a) 600 s, b) 770 s, c) 850 s, d) 1 800 s.

Obr. 2 Vizualizácia zadymenia tunelovej rúry v rôznych časoch od začiatku požiaru (bez zapnutej ventilácie) v čase: a) 600 s, b) 770 s, c) 850 s, d) 1 800 s

Figures 1 and 2 show the entire length of the tunnel tube. We can see the effect of ventilation and wind direction on the smoke dissipation of the tunnel tube. The direction of the ventilation and the wind is identical from the left to the right. In case of the fire scenario with the ventilation switched on, in about 170 s after the ventilators are switched on, half of the tunnel tube is vented. After another 80 s, the remaining part of the tunnel tube is vented, up to the point of the fire. In the fire scenario without the ventilation switched on, the entire tunnel tube is full of smoke already at the point of 600 s and it remains so until the end of simulation.

4 Conclusions

When comparing the effect of ventilation on smoke dissipation in the tunnel tube, it is clear that ventilation helps the firefighters in the

Na obrázkoch 1 a 2 je znázornená celá dĺžka tunelovej rúry vrátane portálov. Môžeme na nich vidieť vplyv ventilácie a smeru vetra na zadymenie tunelovej rúry. Smer ventilácie ako aj vetra je zhodný a to od ľavého portálu k pravému. Pri požiarom scenári so zapnutou ventiláciou za približne 170 s po zapnutí ventilátorov je odvetraná polovica tunelovej rúry. Po ďalších 80 s je odvetraná aj zvyšná časť tunelovej rúry až po miesto požiaru. Pri požiarom scenári bez zapnutej ventilácie bola celá tunelová rúra zadymená už v čase 600 s a úplné zadymenie pretrvávalo až do ukončenia simulácie.

4 Záver

Pri porovnaní vplyvu ventilácie na zadymenie tunelovej rúry je zrejmé, že ventilácia pomáha

event of fire as well as the evacuated persons because the ventilation of combustion products increase visibility. On the other hand, it significantly increases the temperature of combustion products, especially under the ceiling in the direction of ventilation. This means that the ventilation against the direction of the air flow significantly improves the condition for firefighting intervention and therefore it is necessary for the rescue team to arrive from the portal which is opposite to the direction of the ventilation.

Acknowledgments

This paper originated and its publication was supported by the APVV-17-0014 project. Smart tunnel: telematic support for emergencies in the traffic tunnel.

References / Literatúra

- [1] McGrattan, K. et al.: Fire Dynamics Simulator, Technical Reference Guide, Volume 1: Mathematical Model. Gaithersburg, USA, p. 149
- [2] Wald, F. et al.: Modelování dynamiky požáru v budovách (Modeling of fire dynamics in building), ČVUT Praha, 2017, p. 86, ISBN 978-80-01-05633-2

hasičom pri zásahu a účastníkom premávky v evakuácii nakoľko odvetraním splodín horenia zvyšuje viditeľnosť. Na druhej strane však výrazne zvyšuje teplotu splodín horenia najmä pod stropom v smere ventilácie. To znamená že ventilácia proti smeru prúdenia vzduchu výrazne zlepšuje podmienky na hasiaci zásah a teda je potrebné dbať na príchod záchranných zložiek od portálu, ktorý sa nachádza proti smeru ventilácie.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol a jeho publikovanie podporil projekt APVV-17-0014. Smart tunel: telematická podpora pri mimoriadnych udalostiach v dopravnom tuneli.

Dust from Thermowood Machining Processes

Prach z procesov obrábania Thermowood

Martin Kučerka ^{1,*}, Alena Očkajová ²

^{1,2} Department of Technology, Faculty of Natural Sciences, Matej Bel University, Banská Bystrica, Slovak Republic;
martin.kucerka@umb.sk, alena.ockajova@umb.sk

* Corresponding author: martin.kucerka@umb.sk

Original scientific paper

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

Abstract

The aim of the present paper is the results of the granulometric composition of the creating chips and dust focusing on fine and dust fraction, from longitudinal milling and sanding of thermally modified oak and spruce wood in the dependence on treatment temperatures of 160, 180, 200 and 220 °C. When milling oak with increasing temperature of wood treatment, the share of these fractions increase, the share of dust fraction from 0.40% (natural sample) to 3.63% sample treated at 220 °C, for natural spruce, these particles were not recorded and for treatment temperature of 220 °C the dust content increased to 4,64%. The sanding showed the opposite trend, namely the decrease of the fraction of dust with increasing treatment temperature. For oak heat treated at 220 °C the decrease was 21.04% compared to natural wood and for spruce the decrease was 24.43%.

Keywords: Granularity, Milling, Oak, Sanding, Spruce, Thermowood

1 Introduction

Thermowood is nowadays material that is use in various areas in which it meets the conditions, especially physico-mechanical. Its advantages are absence of chemicals for its treatment, decreasing of moisture absorption, dimensional and biological stability and durability [11]. But Thermowood is known also by its disadvantages especially by changes of chemical, physical and mechanical properties [3, 5, 10, 11], that resulting in decrease in its mechanical properties, which results in more fragile wood as stated by [1, 2, 10, 11]. Based on these facts, [6, 10] state that during woodworking at higher temperatures fine fraction or sawdust can be produced.

The aim of the present paper is to compare the effect of machining technology of heat treated wood, spruce and oak

1 Úvod

Thermowood je v súčasnosti materiál, ktorý sa používa v rôznych oblastiach, v ktorých spĺňa podmienky, obzvlášť fyzikálno-mechanické. Medzi jeho výhody patrí absencia chemikálií pri jeho úprave, zníženie hygroskopicity, rozmerová a biologická stabilita a trvanlivosť [11]. Thermowood je známy aj svojimi nevýhodami, najmä zmenami chemických, fyzikálnych a mechanických vlastností [3, 5, 10, 11], ktoré vedú k zníženiu jeho vybraných mechanických vlastností, čo vedie k tomu že drevo je viac krehkejšie, ako je uvedené v [1, 2, 10, 11]. Na základe týchto skutočností [6, 10] sa uvádza, že pri obrábaní dreva upraveného pri vyšších teplotách sa môže vytvárať jemná a prachová frakcia.

Cieľom predloženého príspevku je porovnanie vplyvu technológie obrábania

(treatment temperatures 160 °C, 180 °C, 200 °C and 220 °C) by milling and sanding on the share of fine fraction particle size ≤ 0.125 mm and on dust, particle size $\leq 0,08$ mm, which may present both a health and a safety hazard.

2 Material and Methods

2.1 Experimental samples

Sessile oak (*Quercus petraea*) and Norway spruce (*Picea abies*) were used for experiment. The precise method of samples preparation and thermal modification (temperature of 160, 180, 200 and 220 °C) methodology of samples is published in the paper of [7, 9].

2.2 Machinery

JET JSG-96 (JPW Tool AG, Fällanden, Switzerland), narrow belt sander, cutting speed of $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, HIOLIT XO P 80 grinding belt with a grain of 80.

Spindle milling machine ZDS-2 (Liptovské strojárne, Slovensko), with feeding equipment Frommia ZMD 252/137 (Maschinenfabrik Ferdinand Fromm, Fellbach, Nemecko). Tool – milling head FH 45 Staton SZT (Turany, Slovakia), with parameters: cutter body diameter - 125 mm, cutter body diameter with extended knife 130 mm, number of knives 2, rake angle $\gamma = 25^\circ$, cutting speed $v_c = 40 \text{ m/s}$, feed speed $v_f = 15 \text{ m/min}$, depth of cut = 1 mm.

2.3 Granular analysis

Samples for the granular wood dust analysis were taken isokinetically from the suction pipe of the machines in accordance with STN 9096 (83 4610). $200 \div 220$ g sample was taken for each treatment.

Granularity was studied by sieving, with standard kit of several sieves ordered vertically, placed on the vibrating stand of the sieving machine (Retsch AS 200c), (Retsch GmbH, Haan, Germany), in accordance with STN 153105/STN ISO 3310 – 1. As much as 30 g heaps of material were analysed in each treatment. Each treatment was exposed to six sieving.

tepelne upraveného dreva, smreku a duba (teploty 160 °C, 180 °C, 200 °C a 220 °C) pri frézovaní a brúsení na podiel jemnej frakcie

s veľkosťou častíc $\leq 0,125$ mm a prachovej frakcie s veľkosťou častíc $\leq 0,08$ mm, čo môže predstavovať nebezpečenstvo pre zdravie aj bezpečnosť prevádzky.

2 Materiál a metódy

2.1 Experimentálne vzorky

Na experiment boli použité vzorky duba zimného (*Quercus petraea*) a smreka obyčajného (*Picea abies*). Presná metodika prípravy vzoriek a tepelná úprava (pri teplote 160, 180, 200 a 220 °C) vzoriek je publikovaná v príspevkoch [7, 9].

2.2 Strojné zariadenie

Úzkopásová brúska JET JSG-96 (JPW Tool AG, Fällanden, Švajčiarsko), rezná rýchlosť $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, brúsny pás HIOLIT XO P 80 so zrnitosťou 80.

Spodná vretenová frézka ZDS-2 (Liptovské strojárne, Slovensko). Podávanie bolo realizované pomocou podávacieho zariadenia Frommia ZMD 252/137 (Maschinenfabrik Ferdinand Fromm, Fellbach, Nemecko). Nástroj – frézovacia hlava FH 45 Staton SZT (Turany, Slovensko), s parametrami: priemer telesa frézy – 125 mm, priemer telesa frézy s vysunutým nožom 130 mm, hrúbka telesa frézy 45 mm, počet nožov 2, materiál noža – oceľ MAXIMUM SPECIAL 55: 1985/5, uhol čela $\gamma = 25^\circ$. Rezné podmienky – rezná rýchlosť $v_c = 40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, posuvná rýchlosť $v_f = 10 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, hĺbka úberu = 1 mm.

2.3 Granulometrická analýza

Vzorky pre granulometrickú analýzu boli odoberané izokineticky z odsávacieho potrubia v súlade s STN 9096 (83 4610). Pre každú tepelnú úpravu bolo odobraté $200 \div 220$ g vzorky.

Granulometrické zloženie sa zisťovalo sitovaním, na ktoré sa použila špeciálna súprava nad sebou zoradených sít umiestnených na vibračnom stojane sitovacieho stroja (Retsch AS 200c), (Retsch GmbH, Haan, Germany), v súlade s STN 153105/STN ISO 3310 – 1. Pre každý variant

3 Results and Discussion

Analyses results are introduced in Tab. 1 and 2.

sa robili tri sitovania a výsledky sú dané ako ich priemerná hodnota.

3 Výsledky a diskusia

Výsledky analýz sú uvedené v Tab. 1 a 2.

Tab. 1 Milling

Tab. 1 Frézovanie

The share of fine particles (particle size ≤ 0.125 mm)/Podiel jemnej frakcie (veľkosť častíc ≤ 0.125 mm)

Oak natur/Dub prírodný	1.20 %	Spruce natur/Smrek prírodný	0.53 %
Oak/Dub 160 °C	4.94 %	Spruce/Smrek 160 °C	0.62 %
Oak/Dub 180 °C	6.13 %	Spruce /Smrek 180 °C	0.70 %
Oak/Dub 200 °C	6.11 %	Spruce/Smrek 200 °C	5.44 %
Oak/Dub 220 °C	13.18 %	Spruce /Smrek 220 °C	11.29 %

The share of dust (particle size ≤ 0.08 mm)/ Podiel prachovej frakcie (veľkosť častíc ≤ 0.08 mm)

Oak natur/Dub prírodný	0.40 %	Spruce natur/Smrek prírodný	0.00 %
Oak/Dub 160 °C	1.14 %	Spruce/Smrek 160 °C	0.00 %
Oak/Dub 180 °C	1.64 %	Spruce/Smrek 180 °C	0.00 %
Oak/Dub 200 °C	1.36 %	Spruce/Smrek 200 °C	1.36 %
Oak/Dub 220 °C	3.63 %	Spruce/Smrek 220 °C	4.64 %

Tab. 2 Sanding

Tab. 2 Brúsenie

The share of fine particles (particle size ≤ 0.125 mm)/Podiel jemnej frakcie (veľkosť častíc ≤ 0.125 mm)

Oak natur/Dub prírodný	99.20 %	Spruce natur/Smrek prírodný	99.36 %
Oak/Dub 160 °C	96.28 %	Spruce/Smrek 160 °C	99.77 %
Oak/Dub 180 °C	97.97 %	Spruce/Smrek 180 °C	96.35 %
Oak/Dub 200 °C	98.61 %	Spruce/Smrek 200 °C	97.68 %
Oak/Dub 220 °C	91.96 %	Spruce/Smrek 220 °C	95.98 %

The share of dust (particle size ≤ 0.08 mm)/ Podiel prachovej frakcie (veľkosť častíc ≤ 0.08 mm)

Oak natur/Dub prírodný	94.72 %	Spruce natur/Smrek prírodný	86.11 %
Oak/Dub 160 °C	92.10 %	Spruce/Smrek 160 °C	92.63 %
Oak/Dub 180 °C	94.53 %	Spruce/Smrek 180 °C	84.44 %
Oak/Dub 200 °C	93.17 %	Spruce/Smrek 200 °C	76.09 %
Oak/Dub 220 °C	73.68 %	Spruce/Smrek 220 °C	61.68 %

The obtained shares of fine fraction as well as of dust are different for milling and sanding, as these are very different woodworking technologies.

When milling oak and spruce, the share of fine fraction as well as dust fraction with treatment temperature rises and the highest values were recorded at treatment temperature of 220 °C, which corresponds to the authors claim to reduce selected strengths of heat treated wood [6, 10].

When sanding, most of the resulting particles fall within the fine and dust fractions. While the shares of fine fraction do not change very much, whether sanding oak or spruce, the shares of dust fraction decrease with increasing treatment temperature. This process is interesting, and we assume that the impact of density decreases of heat-treated wood has a greater impact than the decrease of mechanical properties in the wood sanding process. Similar results for sanding are given by [4, 8], based on their experiments, did not confirm an increase in the inhalable and respirable fraction with increasing wood treatment temperature, i.e. higher dust generation due to wood heat treatment.

4 Conclusions

When milling the heat-treated wood with increasing temperature, the shares of fine fraction and dust increases due to the reduced mechanical properties of the heat-treated wood.

When sanding, the share of dust is reduced due to the reduced density of the heat-treated wood.

Acknowledgment

This work was supported by the grant agency KEGA under the project No. 009TUZ-4/2017.

Získané podiely jemnej frakcie a prachu sú rôzne pre frézovanie a brúsenie, pretože ide o veľmi odlišné technológie spracovania dreva.

Pri frézovaní duba a smreku sa podiel jemnej frakcie, ako aj prachovej frakcie so zvyšujúcou sa teplotou úpravy zvyšuje a najvyššie hodnoty sa zaznamenali pri teplote úpravy 220 °C, čo zodpovedá tvrdeniu autorov o znížení vybraných mechanických vlastností tepelne ošetreného dreva [6, 10].

Pri brúsení väčšina výsledných častíc spadá do jemných a prachových frakcií. Zatiaľ čo podiely jemnej frakcie sa veľmi nemenia, či už ide o brúsený dub alebo smrek, podiely prachovej frakcie sa so zvyšujúcou teplotou úpravy znižujú. Tento proces je zaujímavý a predpokladáme, že vplyv zníženia hustoty tepelne upraveného dreva má väčší vplyv ako pokles mechanických vlastností pri brúsení dreva. Podobné výsledky z procesu brúsenia sú uvedené v [4, 8], kde na základe experimentov sa nepotvrdil zvýšený podiel inhalovateľnej a respirabilnej frakcie so zvyšujúcou sa teplotou úpravy dreva, t. j. vyššou tvorbou prachu v dôsledku spracovania tepelného upraveného dreva.

4 Záver

Pri frézovaní tepelne upraveného dreva so zvyšujúcou sa teplotou sa podiel jemnej frakcie a prachu zvyšuje v dôsledku znížených mechanických vlastností tepelne upraveného dreva.

Pri brúsení sa zníži podiel prachu v dôsledku zníženej hustoty tepelne upraveného dreva.

PodĎakovanie

Tento výskum bol realizovaný s podporou grantovej agentúry KEGA pod číslom 009TUZ-4/2017.

References / Literatúra

- [1] Bengtsson, C., Jermer, J., Clang, A., and Ek-Olausson, B.: 'Investigation of Some Technical Properties of Heat-Treated Wood', (IRG/WP 02-40242), The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm (2003), Sweden.
- [2] Bekhta, P., Niemz, P.: 'Effect of high temperature on the changes in colour, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood', *Holzforschung* 2003, 57, (5), pp. 539-546. DOI: 10.1515/HF.2003.080
- [3] Čabalová, I., Kačík, F., Zachar, M., Dúbravský, R.: 'Chemical changes of hardwoods at thermal loading by radiant heating', in *Acta Facultatis Xylogologiae*, Zvolen, 2016, 58(1), pp. 43-50.
- [4] Hlásková, L., Kopecký, Z., Rousek, M., et al.: 'Dust emissions during sanding of thermally modified beech wood', *Chip and Chipless Woodworking Processes*, 2018, 11 (1), pp 51-57.
- [5] Kačíková, D., Kačík, F.: 'Chemical and Mechanical Changes During Thermal Treatment of Wood', Technical University in Zvolen, 2011, Zvolen, Slovakia.
- [6] Král, P., Hrázský, J.: 'Use of new ThermoWood material. Materials for construction 1/2005', PROKOM R&S s.r.o. (<http://www.prokom.cz/thermowood-tepelne-upravene-drevo/vyuziti-noveho-materialu-tepelne-upravene-drevo-thermowood.pdf>), Accessed 4 April 2019.
- [7] Kučerka, M., Očkajová, A.: 'Thermowood and granularity of abrasive wood dust', *Acta Facultatis Xylogologiae*, 2018, 60 (2), pp. 43-52. DOI: 10.17423/afx.2018.60.2.04
- [8] Mikušová, L., Očkajová, A., Dado, M., et al.: 'Thermal Treatment's Effect on Dust Emission During Sanding of Meranti Wood. In *BioResources*, 2019, 14 (3), pp. 5316-5326.
- [9] Očkajová, A., Kučerka, M., Krišťák, Ľ., Igaz, R.: 'Granulometric analysis of sanding dust from selected wood species', *BioResources*, 2018, 13 (4), pp. 7481-7495. DOI: 10.15376/biores.13.4.7481-7495
- [10] Reinprecht, L., Vidholdová, Z.: 'ThermoWood - preparing, properties and applications', *Thermotrevo - príprava, vlastnosti a aplikácie*. Zvolen, 2008, ISBN 978-80-228-1920-6.
- [11] ThermoWood Handbuch [online] [cit. 2010-04-10]. Dostupné z: https://asiakas.kotisivukone.com/files/en.thermowood.palvelee.fi/downloads/ThermoWood_Handbuch.pdf [accessed May 2019]

Overview of Activation Energy Values of Selected Fast-growing Tree and Energy Crop Species

Prehľad hodnôt aktivačnej energie vybraných rýchlorastúcich drevín a energetických plodín

Andrea Majlingová^{1*}, Martin Lieskovský², Zuzana Vyhnáliková³

¹ Department of Fire Protection, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, Zvolen, Slovakia, e-mail: majlingova@tuzvo.sk

² Department of Forest Harvesting, Logistics and Ameliorations, Faculty of Forestry, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, Zvolen, Slovakia, e-mail: martin.lieskovsky@tuzvo.sk

³ Institute of Foreign Languages, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, Zvolen, Slovakia, e-mail: vyhnalikova@tuzvo.sk

* Corresponding author: majlingova@tuzvo.sk

Original scientific paper

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

Abstract

To be known the kinetics of combustion reaction of biomass is required not only because of having information and distinguish between different energy potential of wood and crop biomass, but also for biomass pyrolysis modelling purposes. In this paper, there are introduced the values of activation energy, often used often for expression of combustion reaction kinetics, which were calculated for three different fast-growing tree (*Paulownia tomentosa*, *Populus x euroamericana*, *Salix viminalis*) and two different energy crop species (*Arundo donax*, *Miscanthus x giganteus*). The activation energies calculated by different methods showed significant differences, which were caused by application of different approaches to determination of thermal degradation process and different equations for setting the activation energy. Those are still developing to find an approach which will be more appropriate and precise and will exclude the known errors which present methods include. The overall difference of activation energy calculation results was of ∓ 38.46 kJ·mol⁻¹ on average.

Keywords: Activation energy; ASTM-E698-05; Kissinger-Akahira-Sunose; Ozawa-Flynn-Wall;

1 Introduction

In recent years, renewable energy resources have become widely accepted to help solve the world's potential energy crisis. Perspective of the exhaustion of fossil fuels has accelerated the search for new alternative sources of raw materials for industrial and energy use. Another stimulus is also indicative targets set by the EU's renewable sources of energy (RES) that, among other things, assume that RES will provide 20 % of the total energy needs of the EU. These renewable sources should have

1 Úvod

V posledných rokoch sa obnoviteľné zdroje energie stali široko akceptovanými zdrojmi, ktoré môžu napomôcť pri riešení potenciálnej svetovej energetickej krízy. Z hľadiska vyčerpania fosílnych palív sa urýchlilo hľadanie nových alternatívnych zdrojov surovín na priemyselné a energetické využitie. Ďalším stimulom sú aj indikatívne ciele stanovené obnoviteľnými zdrojmi energie EÚ (OZE), ktoré okrem iného predpokladajú, že OZE pokryje 20 % celkových energetických potrieb EÚ.

irreplaceable share of energy from biomass (fast-growing trees and energy crop).

To be known the kinetics of combustion reaction of biomass is required not only because of having information and distinguish between different energy potential of wood and crop biomass, but also for biomass pyrolysis modelling purposes.

In this paper, there are introduced the values of activation energy, often used often for expression of combustion reaction kinetics, which were calculated for three different fast-growing tree (*Paulownia tomentosa*, *Populus x euroamericana*, *Salix viminalis*) and two different energy crop species (*Arundo donax*, *Miscanthus x giganteus*).

2 Material and Methods

The kinetics of the combustion reaction for the biomass samples was described in terms of the activation energy ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculated using three different iso-conversional kinetic methods: Ozawa-Flynn-Wall [1], Kissinger-Akahira-Sunose [2] and ASTM-E698-05 [3]. Those methods application require first to perform the thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses to derive the input parameters for calculating the activation energy.

Application of the Ozawa-Flynn-Wall method requires the TG/DTG curves to be used simultaneously to determine the activation energy values of biomass samples. When applied the Kissinger-Akahira-Sunose method, the peak temperature from the DSC curve and heating rate for several thermal analysis curves must be used, correlated and applied in the activation energy calculation. When applying the ASTM method, the reciprocal of temperatures at which the reaction peaks occur as a function of the logarithm (\log) of respective heating rates are plotted and the parameters entering the activation energy calculation have derived from this plot.

3 Results and discussion

Thermal behaviour of *Miscanthus x giganteus* and *Arundo donax* studied Jeguirim et al. [4]. Thermogravimetric analyses were performed at temperature of $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under air atmosphere. The thermal degradation rates in devolatilization and combustion steps, the initial degrada-

Tieto obnoviteľné zdroje by mali mať nenahraditeľný podiel energie z biomasy (rýchlo rastúce dreviny a energetické plodiny).

Je známe, že kinetika spaľovacej reakcie biomasy nie je potrebná len z dôvodu disponovania informáciami a rozlíšení medzi rôznym energetickým potenciálom drevnej a rastlinnej biomasy, ale tiež na účely modelovania pyrolýzy biomasy.

V tomto článku sú uvedené hodnoty aktivačnej energie, ktorá sa často používa na vyjadrenie kinetiky spaľovania, ktoré boli vypočítané pre tri rôzne druhy rýchlo rastúcich drevín (*Paulownia tomentosa*, *Populus x euroamericana*, *Salix viminalis*) a rozličné druhy energetických plodín (*Arundo donax*, *Miscanthus x giganteus*).

2 Materiál a metódy

Kinetika reakcie spaľovania vzoriek biomasy bola opísaná z hľadiska aktivačnej energie ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), vypočítanej pomocou troch rôznych izokonverzných kinetických metód: Ozawa-Flynn-Wall [1], Kissinger-Akahira-Sunose [2] a ASTM-E698-05 [3]. Aplikácia týchto metód vyžaduje, aby sa najskôr vykonala termogravimetria (TG / DTG) a diferencná skenovacia kalorimetria (DSC), aby bolo možné odvodiť vstupné parametre na výpočet aktivačnej energie.

Použitie metódy Ozawa-Flynn-Wall vyžaduje, aby sa na stanovenie hodnôt aktivačnej energie vzoriek biomasy použili súčasne krivky TG/DTG. Pri použití metódy Kissinger-Akahira-Sunose sa pri výpočte aktivačnej energie používa maximálna teplota z krivky DSC a rýchlosť zahrievania pre niekoľko kriviek tepelnej analýzy. Pri použití metódy ASTM sa vynesú recipročné hodnoty teplôt, u ktorých sa vyskytujú reakčné vrcholy v závislosti od logaritmu (\log) príslušných rýchlostí zahrievania a z tohto grafu sa odvodí parametre vstupujúce do výpočtu aktivačnej energie.

3 Výsledky a diskusia

Tepelné správanie *Miscanthus x giganteus* a *Arundo donax* študovalo Jeguirim et al. [4]. Termogravimetrické analýzy sa uskutočňovali pri teplote $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v atmosfére vzduchu. Stanovená bola miera tepelnej degradácie v devolatilizačných a spaľovacích krokoch, počiatková

tion temperature, and the residual weight were determined.

Results showed that the initial degradation temperature for *Arundo donax* under air atmosphere was lower than for *Miscanthus x giganteus*. However, the thermal degradation rate was higher for *Miscanthus x giganteus*. Apparent activation energy was calculated as for devolatilization as for char oxidation phase. In the devolatilization phase *Arundo donax* apparent activation energy was of 107.2 kJ·mol⁻¹ and of 253.6 kJ·mol⁻¹ in the char oxidation phase. Apparent activation energy value for *Miscanthus x giganteus* was of 96.4 kJ·mol⁻¹ in the devolatilization phase and of 279.9 kJ·mol⁻¹ in the char oxidation phase.

In our study, the activation energies were calculated for second stage of thermal degradation process. The activation energy of *Arundo donax* was calculated to 115.35 kJ·mol⁻¹ and of *Miscanthus x giganteus* to 102.80 kJ·mol⁻¹, applying the Kissinger-Akahira-Sunose method.

The activation energy of the *Populus sp.* cellulose studied also Liang et al. [5]. For its determination, they applied the Kissinger-Akahira-Sunose method. The mean activation energy value of poplar in their experiments was calculated to 176.20 kJ·mol⁻¹. The activation energy values of *Populus x euroamericana* calculated by the means of four different methods ranged from 119.72 kJ·mol⁻¹ (Kissinger-Akahira-Sunose method) to 209.70 kJ·mol⁻¹ (Ozawa-Flynn-Wall method).

Kinetic parameters, i.e. activation energy (E_a), pre-exponential coefficient (A), rate constant (k) of thermolysis in torrefied and raw willow wood (*Salix viminalis* L.), as well as the effect of thermal modification conditions on the kinetics process was also studied by Walkowiak and Bartkowiak [6]. Samples of raw and torrefied willow wood in a steam atmosphere were analysed. The samples were subjected to thermogravimetric analysis under isothermal conditions. Analyses were conducted in an atmosphere of helium at 270 – 330 °C. TG and DTG curves were recorded. The thermal characteristics of the samples were based on thermogravimetric analysis under dynamic conditions at a temperature of up to 600 °C. Based on the data obtained from the TGA analyses, the kinetic

degradácia a zostatková hmotnosť.

Výsledky ukázali, že počiatočná teplota degradácie pre *Arundo donax* v atmosfére vzduchu bola nižšia ako pre *Miscanthus x giganteus*. Rýchlosť termickej degradácie bola však vyššia pre *Miscanthus x giganteus*. Aktivačná energia bola vypočítaná ako pre devotalizačnú ako aj pre fázu oxidácie uhlíka. Vo fáze devotalizácie bola vypočítaná aktivačná energia pre *Arundo donax* 107,2 kJ·mol⁻¹ a 253,6 kJ·mol⁻¹ vo fáze oxidácie uhlíka. Hodnota aktivačnej energie pre *Miscanthus x giganteus* bola vypočítaná na 96,4 kJ·mol⁻¹ v devotalizačnej fáze a 279,9 kJ·mol⁻¹ vo fáze oxidácie uhlíka.

V našej štúdii sa aktivačné energie počítali pre druhú fázu procesu termickej degradácie. Aktivačná energia pre *Arundo donax* bola použitím metódy Kissinger-Akahira-Sunose vypočítaná na 115,35 kJ·mol⁻¹ a pre *Miscanthus x giganteus* na 102,80 kJ·mol⁻¹.

Aktivačnú energiu celulózy *Populus sp.* študoval tiež Liang a kol. [5]. Na jej určenie použili metódu Kissinger-Akahira-Sunose. Priemerná hodnota aktivačnej energie topola v ich experimentoch bola vypočítaná na 176,20 kJ·mol⁻¹. Hodnoty aktivačnej energie pre *Populus x euroamericana* vypočítané pomocou štyroch rôznych metód sa pohybovali od 119,72 kJ·mol⁻¹ (metóda Kissinger-Akahira-Sunose) po 209,70 kJ·mol⁻¹ (metóda Ozawa-Flynn-Wall).

Kinetické parametre, t.j. aktivačná energia (E_a), pre-exponenciálny koeficient (A), rýchlostná konštanta (k) termolýzy v torefikovanom a surovom vrbovom dreve (*Salix viminalis* L.), ako aj vplyv podmienok termickej modifikácie na kinetický proces študovali aj Walkowiak a Bartkowiak [6]. Analyzovali vzorky surového a torefikovaného vrbového dreva v atmosfére pary. Vzorky boli podrobené termogravimetrickej analýze za izotermických podmienok. Analýzy sa uskutočňovali v atmosfére hélia pri 270 – 330 °C. Zaznamenané boli krivky TG a DTG. Tepelné charakteristiky vzoriek boli založené na termogravimetrickej analýze za dynamických podmienok pri teplote do 600 °C. Na základe údajov získaných z TGA analýz sa vypočítali kinetické parametre. Proces tepelného rozkladu surového a torefikovaného vrbového dreva prebiehal v rámci jedného teplotného rozsahu aktívnej termolýzy.

parameters were calculated. The process of the thermal decomposition of raw and torrefied willow wood takes place within one temperature range of active thermolysis. In the areas of the active thermolysis of the experimental material, two temperatures each were established for the maximum decomposition rate. One, contained within the range of 260 – 269 °C, may be related to the pyrolysis of the carbohydrate compounds of the lignocellulosic materials, while the other, covering the range of 333 – 334 °C, to the thermolysis of the aromatic compounds of the raw material. Moreover, at the above-mentioned temperatures, maximum decomposition rates and percentage mass loss were also established. The kinetics of the thermal decomposition of the willow wood (*Salix viminalis* L.) the raw willow wood lost 77.5 % of its initial mass. Under identical conditions, the mass loss in the torrefied willow wood was in range 72.6 – 76.1 %. The calculated values of activation energy for the tested material (raw and torrefied willow wood) with respect to selected kinetic models were in the range from 138.1 kJ·mol⁻¹ to 227.3 kJ·mol⁻¹. The highest activation energy values were calculated for raw and torrefied willow wood at a temperature of 200 °C in 24 hrs.

In our study, the thermal degradation process of *Salix viminalis* was divided to three stage. The second stage of thermal degradation process, i.e. pyrolysis, took place in the temperature region from 160 °C to 380 °C. In this stage the ash content was 1.9 w% on average, considering the different heating rate used in the thermal analyses. The mass loss values were in range 72.39 – 74.71 %. The activation energy values were in range 113.96 – 193.16 kJ·mol⁻¹, in dependence on the calculation method used.

Jeguirim and Trouvé [7] studied the activation energy of two energy crops: *Arundo donax* and *Miscanthus x giganteus*, in the devotalisation and char oxidation steps. Activation energy for the *Arundo donax* was set to 107.20 kJ·mol⁻¹ and to 96.40 kJ·mol⁻¹ for *Miscanthus x giganteus*. Quite different results achieved Kok and Özgür (2013), who applied the Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger and ASTM methods to calculate the activation energies of *Populus sp.* and *Miscanthus x giganteus* samples. The activation energy values for *Populus* were calculated as follows: by the Ozawa-Flynn-Wall method was

V oblastiach aktívnej termolýzy experimentálneho materiálu sa stanovili dve teploty pre maximálnu rýchlosť rozkladu. Jedna, ktorá sa nachádza v rozsahu 260 - 269 °C, sa môže vzťahovať na pyrolýzu sacharidových zlúčenín lignocelulóзовých materiálov, zatiaľ čo druhá, ktorá pokrýva rozsah 333 - 334 °C, s termolýzou aromatických zlúčeniny dreva. Okrem toho, pri vyššie uvedených teplotách boli tiež stanovené maximálne rýchlosti rozkladu a percentuálny úbytok hmotnosti. Kinetika tepelného rozkladu vrby (*Salix viminalis* L.) surového dreva vrby stratila 77,5 % svojej pôvodnej hmotnosti. Za identických podmienok bola strata hmotnosti v torefikovanom vrbovom dreve v rozmedzí 72,6 - 76,1 %. Vypočítané hodnoty aktivačnej energie pre testovaný materiál (surové a torefikované vrbové drevo), s ohľadom na vybrané kinetické modely, boli v rozsahu od 138,1 kJ·mol⁻¹ do 227,3 kJ·mol⁻¹. Najvyššie hodnoty aktivačnej energie boli vypočítané pre surové a torefikované vrbové drevo pri teplote 200 °C počas 24 hodín.

V našej štúdií bol proces termickej degradácie *Salix viminalis* rozdelený do troch stupňov. Druhá etapa procesu tepelnej degradácie, t. j. pyrolýza, sa uskutočňovala v teplotnej oblasti od 160 °C do 380 °C. V tomto štádiu bol obsah popola v priemere 1,9 hmotnostných %, berúc do úvahy rozdielnu rýchlosť zahrievania použitú pri termických analýzach. Hodnoty úbytku hmotnosti boli v rozsahu 72,39 - 74,71 %. Hodnoty aktivačnej energie sa pohybovali v rozmedzí 113,96 - 193,16 kJ·mol⁻¹, v závislosti od použitej metódy výpočtu.

Jeguirim a Trouvé [7] študovali aktivačnú energiu dvoch energetických plodín: *Arundo donax* a *Miscanthus x giganteus* v krokoch devotalizácie a oxidácie uhlíka. Aktivačná energia pre *Arundo donax* bola stanovená na 107,20 kJ·mol⁻¹ a na 96,40 kJ·mol⁻¹ pre *Miscanthus x giganteus*. Úplne rozdielne výsledky dosiahli Kok a Özgür (2013), ktorí na výpočet aktivačných energií vzoriek *Populus sp.* a *Miscanthus x giganteus* použili metódy Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger a ASTM. Hodnoty aktivačnej energie pre *Populus sp.* boli vypočítané nasledovne: pomocou metódy Ozawa-Flynn-Wall 229,40 kJ·mol⁻¹, Kissingerovou metódou 135,80 kJ·mol⁻¹ a pomocou metódy ASTM 143,2 kJ·mol⁻¹.

of 219.20 kJ·mol⁻¹, by the Kissinger method of 129.20 kJ·mol⁻¹ and by the ASTM method was of 138.1 kJ·mol⁻¹. The *Miscanthus x giganteus* activation energies: by the Ozawa-Flynn-Wall method was of 229.40 kJ·mol⁻¹, by the Kissinger method of 135.80 kJ·mol⁻¹ and by the ASTM method was of 143.2 kJ·mol⁻¹.

In our study the *Arundo donax* reached the activation energy values ranging from 115.35 kJ·mol⁻¹ (Kissinger-Akahira-Sunose method) to 201.75 kJ·mol⁻¹ (Ozawa-Flynn-Wall method). The activation energy values of *Miscanthus x giganteus* were in range 102.80 kJ·mol⁻¹ (Kissinger-Akahira-Sunose method) - 191.50 kJ·mol⁻¹ (Ozawa-Flynn-Wall method).

4 Conclusions

The activation energies calculated by different methods showed significant differences, which were caused by application of different approaches to determination of thermal degradation process and different equations for setting the activation energy. Those are still developing to find an approach which will be more appropriate and precise and will exclude the known errors which present methods include. The overall difference of activation energy calculation results was of \mp 38.46 kJ·mol⁻¹ on average.

Although, those results confirmed the suitability of energy crops to be used as a renewable energy source. Their advantage, compared to woody biomass, are their higher and mostly annual yields with very similar energetic properties.

Acknowledgment

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency, based on the Agreements no. APVV-17-0005 (20%), APVV SK-CN-2017-0018 (20%), VEGA Grant Agency under project VEGA 1/0493/18 (20%) and KEGA Grant Agency under projects KEGA 032PU-4/2018 (20%) and KEGA 013TU Z-4/2017 (20%).

References / Literatúra

[1] Ozawa, T.: A new method of analyzing thermogravimetric data, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1965, 38(11), pp. 1881-1886.

V našej štúdií dosiahol *Arundo donax* hodnoty aktivačnej energie v rozmedzí od 115,35 kJ·mol⁻¹ (metóda Kissinger-Akahira-Sunose) do 201,75 kJ·mol⁻¹ (metóda Ozawa-Flynn-Wall). Hodnoty aktivačnej energie *Miscanthus x giganteus* boli v rozmedzí 102,80 kJ·mol⁻¹ (metóda Kissinger-Akahira-Sunose) - 191,50 kJ·mol⁻¹ (metóda Ozawa-Flynn-Wall).

4 Záver

Aktivačné energie vypočítané rozdielnymi metódami ukázali významné rozdiely, ktoré boli spôsobené použitím rôznych prístupov k určeniu procesu termickej degradačnej analýzy a rôznych rovníc na nastavenie aktivačnej energie. Tie sa stále vyvíjajú, aby našli prístup, ktorý bude vhodnejší a presnejší a vylúčia známe chyby, ktoré predstavujú metódy. Celkový rozdiel vo výsledkoch výpočtu aktivačnej energie bol v priemere 38,46 kJ·mol⁻¹.

Tieto výsledky potvrdili vhodnosť použitia energetických plodín ako obnoviteľného zdroja energie. Ich výhodou v porovnaní s drevnou biomasou sú ich vyššie a väčšinou ročné výnosy s veľmi podobnými energetickými vlastnosťami.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0005 (20 %), APVV SK-CN-2017-0018 (20%), grantovou agentúrou MŠVVaŠ VEGA č. projektu 1/0493/18 (20 %) a grantovou agentúrou MŠVVaŠ KEGA č. projektov KEGA 032PU-4/2018 (20%) a KEGA 013TU Z-4/2017 (20%).

- [2] Kissinger, H.E.: Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, 1965, 29, pp. 1702-1706.
- [3] ASTM-E698-05. 2018. Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method
- [4] Jeguirim, M., Dorge, S., Trouve, G.: Thermogravimetric analysis and emission characteristics of two energy crops in air atmosphere: *Arundo donax* and *Miscanthus giganteus*, *Bioresour. Technol.*, 2010, 101, pp. 788-793.
- [5] Liang, F., Zhang, T., Xiang, H. et al.: Pyrolysis characteristics of cellulose derived from moso bamboo and poplar, *J Therm Anal Calorim.*, 2018, 132, pp. 1359-1365.
- [6] Walkowiak, M., Bartkowiak, M.: The kinetics of the thermal decomposition of the willow wood (*Salix viminalis* L.) Exposed to the torrefaction process, *Drewno. Pr. Nauk. Donies. Komunik.*, 2012, 55(187), pp. 37-49.
- [7] Jeguirim, M., Trouvé, G.: Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 2009, 100(17), pp. 4026-4031.

Flammable Substances Effect on Flame Spread Rate of Selected Types of Protective Clothing

Vplyv horľavých látok na rýchlosť šírenia plameňa na vybraných ochranných odevoch

Linda Makovická Osvaldová ^{1,*}, Stanislava Gašpercová ², Miroslava Vandlíčková ³

^{1,2,3} Department of Fire Engineering, Faculty of Security Engineering, University of Žilina, Slovak Republic; linda.makovicka@fbi.uniza.sk, stanislava.gaspercova@fbi.uniza.sk, miroslava.vandlickova@fbi.uniza.sk

* Corresponding author: linda.makovicka@fbi.uniza.sk

Original scientific paper

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

Abstract

The article deals with the effect of flammable substances on the combustion of the selected types of protective clothing in a car repair shop. The experiment measured and evaluated flame spread rate on vertically placed samples of selected types of working clothing used in garages which meet flammable liquids. Five types of flammable/operating fluids - petrol, diesel, engine oil, brake fluid and hydraulic oil - were applied onto the test samples using a paintbrush, 2 ml per each liquid. The average flame spread rate of clean test samples was 0.033 m/s. This flame spread rate was a default value. Other flame spread rate are as follows: gas samples 0.074 m/s, diesel samples 0.063 m/s, engine oil samples 0.035 m/s, brake fluid samples 0.045 m/s and hydraulic fluid samples 0.042 m/s. The highest flame spread rate was reached for gas samples, which was twice as much as the average flame spread rate for clean samples.

Keywords: Automotive industry; flammable liquid; protective clothing; flame spread rate; flammability

1 Introduction

The article deals with the effect of flammable substances on the combustion of the selected types of protective clothing in a car repair shop. The experiment measured and evaluated flame spread rate on vertically placed samples of selected types of working clothing used in garages which meet flammable liquids according to STN EN ISO 6941: 2004 *Flammability. Measuring the flame spread rate on vertically placed samples*. [1] The most frequently used flammable liquids in a car repair shop include petrol, diesel, engine oil, brake fluid and hydraulic fluid. The experiment evaluates the flame spread rate on vertically placed samples - trousers.

1 Úvod

Článok sa zaoberá problematikou vplyvu horľavých látok na horenie vybraných ochranných odevov v autoservise. Cieľom experimentu bolo namerať a vyhodnotiť rýchlosť šírenia plameňa na zvisle umiestnených vzorkách vybraných pracovných odevov používaných v autoservisoch s horľavou kvapalinou podľa normy STN EN ISO 6941: 2004. *Textílie. Horľavosť. Meranie rýchlosti šírenia plameňa na zvisle umiestnených vzorkách*. Medzi najčastejšie využívané horľavé kvapaliny v autoservisoch patrí benzín, nafta, motorový olej, brzdozá kvapalina a hydraulická kvapalina. Vykonaním experimentu na skúšobných vzorkách pracov-

2 Material and Methods

A pair of trousers, which a mechanic uses as a part of his working clothes, was used for the experiment. The trousers are 100 % cotton. Before the experiment itself, sewed joints and pockets had to be removed to make the experiment as accurate as possible and to make each test sample identical. The dimensions of the test samples for the experiment - 560 x 170 mm - are stipulated by the standard. For our experiment, three clean test samples and three test samples for each type of fluid were prepared. At the same time, one extra sample was needed for each type of fluid. The samples for the experiment were as follows: clean sample - M1, M2, M3, petrol samples - M4, M5, M6, diesel samples - M7, M8, M9, engine oil samples - M10, M11, M12, brake fluid samples - M13, M14, M15, hydraulic fluid samples - M16, M17, M18. [2].

The measurement was carried out according to STN EN ISO 6941: 2004 *Flammability. Measuring the flame spread rate on vertically placed samples*. The standard specifies the laboratory conditions in which the experiment can be carried out. i.e. relative humidity of the air in the room, which must range between 15% and 80%, and the air temperature which must range between 10 °C and 30 °C [1, 2]. The air humidity in the room was 30 % and the air temperature was 21 °C during the experiment.

Five types of flammable/operating fluids - petrol, diesel, engine oil, brake fluid and hydraulic oil [3] - were applied onto the test samples using a paintbrush, 2 ml per each liquid. This quantity was applied onto the test sample until there was no fluid left. It was crucial to apply the liquid onto the same spot. The spot was delimited by marking threads which can be seen in Figure 1.

Each sample is individually lit using a flame, which was put to the sample for 10 seconds - the time representing the ignition time of the sample and its subsequent combustion. The samples were then observed and the time (in seconds) from applying the flame until it reached the first, second and third marking thread was measured.

ných nohavíc sme vyhodnotili rýchlosť šírenia plameňa na zvisle umiestnených vzorkách.

2 Materiál a metódy

Vzorky pre experiment sú z pracovných nohavíc, ktoré zamestnanci autoservisu využívajú ako súčasť pracovného odevu. Pracovné nohavice sú zložené z materiálu (100 % bavlna). Pri príprave vzoriek sme si museli z pracovných nohavíc odstrániť prešívané spoje a vrecká na to, aby bol experiment čo najpresnejší, a aby každá skúšobná vzorka bola identická. Veľkosť skúšobných vzoriek pre experiment je stanovený normou a to o rozmeroch 560 x 170 mm. Pre náš experiment sme si pripravili tri čisté skúšobné vzorky a potom tri skúšobné vzorky na každú jednu prevádzkovú kvapalinu. Zároveň na každú prevádzkovú kvapalinu sme potrebovali jednu rezervnú vzorku. Označenie vzoriek pre experiment bolo nasledovné: čistá vzorka – M1, M2, M3, vzorky s benzínom – M4, M5, M6, vzorky s naftou – M7, M8, M9, vzorky s motorovým olejom – M10, M11, M12, vzorky s brzdovou kvapalinou – M13, M14, M15, vzorky s hydraulickou kvapalinou – M16, M17, M18. [2].

Meranie sme vykonali podľa normy STN EN ISO 6941: 2004 *Textílie. Horľavosť. Meranie rýchlosti šírenia plameňa na zvisle umiestnených vzorkách*. Norma presne stanovuje laboratórne podmienky pri akých sa môže experiment vykonať. Konkrétne je to relatívna vlhkosť vzduchu v miestnosti, ktorá musí byť v rozpätí od 15 % až do 80 % a teplota ovzdušia, ktorá musí byť v rozpätí od 10 °C do 30 °C [1, 2]. V čase experimentu vlhkosť vzduchu v miestnosti bola 30 % a teplota ovzdušia v miestnosti bola 21 °C.

Na jednotlivé skúšobné vzorky sme nanášali pomocou štetca päť druhov horľavých kvapalín - benzín, naftu, motorový olej, brzdovú kvapalinu a hydraulický olej [3]. Množstvo horľavej látky, ktorú sme nanášali bolo 2 ml z každej kvapaliny. Toto množstvo sa nanášalo na skúšobnú vzorku, kým sa neminula.

To calculate the flame spread rate, the distance between each marking thread was recorded - see Table 1. To make the calculations more accurate, we created all combinations of distances that may occur between the first, second and third marking thread.

Každú vzorku zapalujeme samostatne pomocou plameňa, ktorý sa priložil na 10 sekúnd - je to čas, ktorý predstavuje čas zapálenia vzorky a jej následné horenie. Vzorky sme následne sledovali a merali čas v sekundách od priloženia skúšobného plameňa po prehorenie po prvú, druhú a tretiu značkovaciu niť.

Pre potrebný výpočet rýchlosti šírenia plameňa sme zaznamenali vzdialenosti jednotlivých značkovacích nití - vid' tabuľka 1. Pre spresnenie výpočtov sme si vytvorili všetky kombinácie vzdialeností, ktoré mohli nastať medzi prvou, druhou a treťou značkovacou niťou.

Tab. 1 Distances between the marking threads

Tab. 1 Vzdialenosti značkovacích nití

	First to second thread/ Prvá až druhá niť	First to third thread/ Prvá až tretia niť	Second to third thread/ Druhá až tretia niť
Track/Dráha [m]	0.15	0.3	0.15

3 Results and Discussion

The average flame spread rate for all the test samples was calculated using the ratio of distance between the marking threads and the difference in time when the marking threads burnt through. The average flame spread rate is the arithmetic mean of all flame spread rates, which was calculated for each fluid separately. Table 2 shows the average flame spread rates calculated using the burning times between the marking threads. The results were compared with the flame spread rate of the clean test specimens M1, M2, and M3 which is 0.033 m/s.

We can say that the other spread rates measured and calculated in the experiment are higher than for the clean sample, and therefore we can say that all flammable liquids used in an experiment contribute to the spread of flame.

3 Výsledky a diskusia

Priemerné rýchlosti šírenia plameňa na všetkých skúšobných vzorkách sme vypočítali podielom dráhy medzi jednotlivými značkovacími niťami a rozdielom času medzi prehorením značkovacích nití. Priemernú rýchlosť šírenia plameňa sme získali z aritmetického priemeru všetkých rýchlostí šírenia plameňa, ktoré sme vypočítali pre každú jednu kvapalinu samostatne. V tabuľke 2 sú zobrazené priemerné rýchlosti šírenia plameňa, ktoré sme získali z nameraných časov horenia medzi jednotlivými značkovacími niťami.

Ako porovnávaciu rýchlosť šírenia plameňa sme si určili rýchlosť, ktorá bola nameraná a vypočítaná pri čistých skúšobných vzorkách M1, M2 a M3 a to je rýchlosť 0.033 m/s. Môžeme konštatovať, že ostatné rýchlosti namerané a vypočítané v experimente sú vyššie ako vzorová rýchlosť, a aj preto môžeme tvrdiť, že všetky horľavé kvapaliny využité pri experimente prispievajú k rýchlosti šírenia plameňa.

Tab. 2 Average flame spread rates for all the test samples**Tab. 2** Priemerné rýchlosti šírenia plameňa na všetkých skúšobných vzorkách

Type of fluid/ Druh použitej kvapaliny	Average flame spread rate Priemerné rýchlosti šírenia plameňa [m/s]
Clean sample/ Čistá vzorka (M1-M3)	0.033
Petrol/Benzín (M4-M6)	0.074
Diesel/Nafta (M7-M9)	0.063
Engine Oil/Motorový olej (M10-M12)	0.035
Brake Fluid/Brzdová kvapalina (M13-M15)	0.045
Hydraulic fluid/Hydraulická kvapalina (M16-M18)	0.042

The highest flame spread rate was recorded for petrol - 0.074 m/s - which is more than twice the flame spread rate of the clean sample, and therefore petrol is the most dangerous flammable substance used in the experiment. It was followed by diesel - 0.063 m/s which is twice the amount of the clean sample. Flame spread rate for diesel was a bit lower than for petrol, but we can conclude that it is a substance, which significantly contributes to combustion. Third and fourth flame spread rates were evaluated simultaneously, as the values are nearly the same. The flame spread rate for brake fluid was 0.045 m/s, which is only 0.012 m/s more compared to the clean test sample. The flame spread rate for hydraulic fluid was 0.042 m/s, which is only 0.09 m/s more compared to the clean test sample. These flammable liquids have similar physical and chemical characteristics and therefore they achieved almost identical results. The resultant flame spread rate of the two flammable substances do not put mechanics in such danger in comparison with petrol or diesel, even though they increase the flame spread rate. We can then conclude that brake fluid and hydraulic fluid promote burning and thus increase the flame spread rate. The lowest flame spread rate was recorded for engine oil, where the rate was 0.035 m/s, which is only 0.002 m/s more compared to the clean test sample.

Najväčšiu rýchlosť šírenia plameňa dosiahol benzín a to rýchlosť 0.074 m/s, čo predstavuje viac ako dvojnásobnú rýchlosť šírenia plameňa, a preto môžeme tvrdiť, že benzín je najnebezpečnejšiu horľavou látkou, ktorú sme použili pri experimente. Druhú najväčšiu rýchlosť šírenia plameňa dosiahla nafta a bola to rýchlosť 0.063 m/s, čo predstavuje dvojnásobnú rýchlosť šírenia plameňa ako u čistej vzorky. Nafta dosiahla síce o niečo menšiu rýchlosť šírenia plameňa ako benzín, ale môžeme o nej rovnako tvrdiť, že je to látka, ktorá výrazne prispieva k horeniu. Tretiu a štvrtú najväčšiu rýchlosť šírenia plameňa sme vyhodnotili súčasne, keďže ide o skoro rovnaké rýchlosti šírenia plameňa. Brzdová kvapalina mala to rýchlosť šírenia plameňa 0.045 m/s, čo je iba o 0.012 m/s viac ako u čistej skúšobnej vzorky. Hydraulická kvapalina, mala rýchlosť šírenia plameňa 0.042 m/s, čo je iba o 0.009 m/s viac ako u čistej skúšobnej vzorky. Tieto horľavé kvapaliny majú podobné fyzikálno-chemické vlastnosti, a aj preto dosiahli skoro rovnaké výsledky. Výsledné rýchlosti šírenia plameňa týchto dvoch horľavých látok nepredstavujú také nebezpečenstvo pre zamestnanca autoservisu ako benzín či nafta, no stále predstavujú zvýšenú rýchlosť šírenia plameňa, a aj preto tvrdíme, že brzdová kvapalina a hydraulická kvapalina prispievajú k horeniu a tým zvyšujú rýchlosť šírenia plameňa.

4 Conclusions

The average flame spread rate of clean test samples was 0.033 m/s. This flame spread rate was a default value. Other flame spread rate are as follows: gas samples 0.074 m/s, diesel samples 0.063 m/s, engine oil samples 0.035 m/s, brake fluid samples 0.045 m/s and hydraulic fluid samples 0.042 m/s. The highest flame spread rate was reached for gas samples, which was twice as much as the average flame spread rate for clean samples. The lowest flame spread rate was reached for engine oil samples which was higher by only 0.002 m/s compared to the clean samples. It can be thus concluded that, in the case of fire and its spread, the riskiest situation for a mechanic wearing working clothes is being stained with petrol. In such a situation the flame spread rate doubles compared to clean working clothes.

Acknowledgments

This work was supported under the project of Operational Programme Research and Innovation: Research and development activities of the University of Žilina in the Industry of 21st century in the field of materials and nanotechnologies, No. 313011T426. The project is co-funding by ERDF.

References / Literatúra

- [1] STN EN ISO 6941: 2004 Textilie. *Flammability. Measuring the flame spread rate on vertically placed samples*
- [2] Coneva, I.: Flammable Substances. In: Ochrana pred požiarimi a záchranné služby 2018, Žilina, EDIS, 2018, pp 33 - 44, ISBN 978-80-554-1524-6.
- [3] Židek, T.: Influence of flammable substances on burning of selected protective clothing. (Diploma Thesis) - University of Žilina. Faculty of Security Engineering; Department of Fire Engineering. Thesis supervisor: doc. Ing. Bc. Makovická Osvaldová Linda, PhD. Žilina, FBI ŽU, 2019. 78p. (unpublished).

Najnižšiu rýchlosť šírenia plameňa sme zaznamenali u motorového oleja, kde rýchlosť šírenia plameňa je 0.035 m/s, čo je iba o 0.002 m/s viac ako u čistej skúšobnej vzorky.

4 Záver

Priemerná rýchlosť šírenia plameňa čistých skúšobných vzoriek je 0.033 m/s. Túto rýchlosť šírenia plameňa sme pokladali za vzorovú. Ostatné rýchlosti šírenia plameňa sú: pri skúšobných vzorkách s benzínom 0.074 m/s, pri skúšobných vzorkách s naftou 0.063 m/s, pri skúšobných vzorkách s motorovým olejom 0.035 m/s, pri skúšobných vzorkách s brzdovou kvapalinou 0.045 m/s a pri skúšobných vzorkách s hydraulickou kvapalinou 0.042 m/s. Najväčšiu rýchlosť šírenia plameňa dosiahli skúšobné vzorky s benzínom, ktoré zdvojnásobili svoju priemernú rýchlosť šírenia plameňa. Najmenšiu rýchlosť šírenia plameňa dosiahli skúšobné vzorky, ktoré obsahovali motorový olej a svoju rýchlosť zvýšili len o 0.002 m/s. Preto je možné konštatovať, že v prípade vzniku požiaru a možnému rozšírenie požiaru na pracovný odev (nohavice) pracovníka autoservisu, je najrizikovejší variant znečistenia benzínom, kedy je rýchlosť šírenia plameňa zdvojnásobená oproti čistému pracovnému odevu.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená z OP VaV: Výskumné a rozvojové aktivity na Žilinskej univerzite v Žiline - Priemysel 21. storočia v oblasti materiálov a nanotechnológií č. 313011T426. Projekt je spolufinancovaný z ERDF..

The Effect of the Retardation Treatment on the Mass Loss of the Thermally Loaded Spruce Wood and OSB Board

Vplyv retardačnej úpravy na zmenu úbytku hmotnosti termicky zaťaženého smrekového dreva a OSB dosky

Iveta Mitterová^{1,*}, Jakub Garaj²

^{1,2} Department of Fire Protection, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, Slovak Republic; mitterova@tuzvo.sk

* Corresponding author: mitterova@tuzvo.sk

Original scientific paper

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

Abstract

In the present, the fire protection of materials and structural elements can be carried out by various methods. A method to enhance the fire safety of materials is their flame-retardant treatment. The research provided in the framework of this paper focuses on protection of wood and wood-based materials by means of chemical substances - fire and flame retardants which inhibit flammability. The experiment was carried out in laboratory conditions. The protection coating according to manufacturer's recommendations was applied by using a brush on the surface of OSB board samples with the dimensions of 50 mm x 40 mm. The retardant substance was applied in one and then in two layers and in non-diluted concentration and diluted by water. The reference samples were untreated samples of both materials. There were five samples made of type of material. The measurement of mass loss of samples was provided by an unstandardized method. The results presented here regard the assessment of spruce wood and OSB board treated by the retardant ISONEM ANTI-FIRE PAINT. The retardant effect on retardation efficiency which was observed focuses on the thermal resistance of the materials, the changes in mass loss, concentration levels influence and the number of applied coatings. Based on the overall assessment, it can be stated that ISONEM ANTI – FIRE PAINT is recommended to apply undiluted (in 100% concentration) and in two layers. Discussing the foundation material, the better effect was achieved on the spruce wood than on OSB board boards

Keywords: spruce wood; OSB board; retardation treatment; fire protection coating; mass loss; radiation heat

1 Introduction

The increasing demands of safety and protection of human life, property, and the environment result in increasing requirements on fire protection in work as well as home environments. This, therefore, implies that there is a constant need to carry out various fire protection measures inevitably including the search for effective methods of modifying properties of flammable materials. It might be said that searching new methods of fire protection treatments of materials and in

1 Úvod

Zvyšujúce sa požiadavky na bezpečnosť a ochranu ľudských životov, majetku a životného prostredia vedú zároveň aj k zvyšujúcim sa nárokom na ochranu pred požiarom ako v pracovnom, tak aj v súkromnom prostredí. Z uvedeného preto vyplýva neustála potreba vykonávania rôznych protipožiarnych opatrení, ktorých neoddeliteľnou súčasťou je aj hľadanie efektívnych metód modifikácie vlastností horľavých materiálov. Možno povedať, že

general, changing the flammable materials into non-flammable is one of the most challenging aims of fire science.

In the present, the fire protection of materials and structural elements can be carried out by various methods. From the viewpoint of the applied technology, these methods can be introduced: coatings (intumescent, sublimation), wet-application system (fire renders and heat resistant plasters, spray-on coatings) or board and casing systems (siding by non-flammable materials) [1]. According to the authors [2, 3], quality and functional system of protection does not depend only on the choice of suitable retardant and appropriate application method but also on correct assessment of exposure condition of the material /structural member being protected, and on foundation condition where the protective coating shall be applied including drying time if it concerns a paint etc.

The research which we work on also deals with fire protection treatment of flammable materials. The research focuses on protection of wood and wood-based materials by means of chemical substances - fire and flame retardants which inhibit flammability.

The results presented here regard the assessment of spruce wood and OSB board treated by the retardant ISONEM ANTI-FIRE PAINT. The retardant effect on retardation efficiency which was observed focuses on the thermal resistance of the materials, the changes in mass loss, concentration levels influence and the number of applied coatings.

2 Material and Methods

The experiment was carried out in laboratory conditions. The protection coating according to manufacturer's recommendations was applied by using a brush on the surface of samples with the dimensions of 50 mm x 40 mm. The retardant substance was applied in one and then in two layers and in non-diluted (100%) concentration and diluted by water (75%) concentration. The reference samples were untreated samples of both materials. There were five samples made of type of material.

The measurement was executed by an unstandardized method in the following procedure. The samples were exposed to

hľadanie nových spôsobov úpravy požiarotechnických vlastností materiálov a celkovo premena horľavých materiálov na nehorľavé je jedným z najnáročnejších cieľov požiarnej vedy.

V súčasnosti možno protipožiarnu ochranu materiálov/konštrukčných prvkov realizovať viacerými spôsobmi. Z hľadiska vykonanej technológie sa môže jednať o náterové systémy (intumescentné, sublimujúce), systémy na báze mokrej technológie (protipožiarné omietky, nástreky) alebo systémy na báze suchej technológie (obklady z nehorľavých materiálov) [1]. Podľa autorov [2, 3] kvalitný a funkčný systém ochrany závisí nielen od vhodného výberu retardéra horenia a vhodnej aplikačnej metódy, ale aj od správneho zhodnotenia podmienok expozície chráneného materiálu/konštrukčného prvku, tiež od stavu podkladu na ktorý sa bude ochranný systém aplikovať, resp. aj od času schnutia ak sa jedná o náterovú látku a pod.

Výskum, ktorému sa venujeme tiež súvisí s protipožiarnou úpravou horľavých materiálov. Zameriavame sa predovšetkým na ochranu dreva a materiálov na báze dreva, prostredníctvom chemických látok – retardérov horenia, ktoré napomáhajú k znižovaniu ich horľavosti.

Výsledky, ktoré prinášame sa konkrétne týkajú hodnotenia smrekového dreva a OSB dosky, ošetrených horenie spomaľujúcim náterom ISONEM ANTI-FIRE PAINT. Sledovali sme vplyv uvedenej retardačnej látky na termickú odolnosť daných materiálov a na zmenu ich úbytku hmotnosti a tiež vplyv meniacej sa koncentrácie a počtu aplikovaných náterov na retardačný účinok tejto látky.

2 Materiál a metódy

Experimenty boli realizované v laboratórnych podmienkach. Na povrch skúšobných vzoriek s rozmerom 50 mm x 40 mm sme pomocou štetca aplikovali ochranný náter v množstve podľa odporúčania výrobcu. Retardačná látka bola nanášaná v jednej a v dvoch vrstvách a v neriedenej (100 %) koncentrácii a riedená vodou (75 % koncentrácia). Porovnávacími vzorkami boli čisté vzorky oboch materiálov. Z každej

an infrared heater with an output of 1,000W at 30 mm from the surface of the radiant heater. The electronic scales were used to monitor and record the mass loss every 10 s and the time length until the ignition of the samples.

3 Results and Discussion

The main evaluation criterion was the relative mass loss calculated according to [4], an additional criterion was the time of ignition of the tested materials. The results are given in the following table.

varianty bolo pripravených päť skúšobných vzoriek.

Meranie prebiehalo podľa nenormovej testovacej metódy tak, že po dobu 600 sekúnd sme na skúšobné vzorky pôsobili infražiaričom s výkonom 1 000 W, pričom vzdialenosť vzoriek od povrchu žiariaceho telesa bola 30 mm. Prostredníctvom elektronických váh na ktorých boli vzorky položené bol každých 10 s zaznamenávaný úbytok hmotnosti, sledované boli aj časy do zapálenia vzoriek.

3 Výsledky a diskusia

Hlavným hodnotiacim kritériom bol relatívny úbytok hmotnosti, vypočítaný podľa [4], doplnujúcim hodnotením bol čas vznietenia testovaných materiálov. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Tab. 1 Mass loss and ignition time of untreated and treated samples of spruce wood and OSB BOARD by thermally loaded source

Tab. 1 Úbytok hmotnosti a čas zapálenia čistých a retardačne upravených vzoriek smrekového dreva a OSB dosky, termicky zaťažených sálavým zdrojom

Surface treatment/ Povrchová úprava	Relative mass loss/ Relatívny úbytok hmotnosti		Ignition time/ Čas zapálenia (s)	
	Spruce wood/ Smrekové	OSB board/ OSB doska	Spruce wood/ Smrekové	OSB board/ OSB doska
No treatment/ Bez úpravy	91.06	58.92	66.2	53.4
1-layer, 100 % concentration/ 1-vrstvový, 100 % náter	81.18	54.12	107.4	91.8
1-layer, 75 % concentration/ 1-vrstvový, 75 % náter	78.64	51.25	106.8	96.8
2-layer, 100 % concentration/ 2-vrstvový, 100 % náter	66.71	48.89	95.4	90.4
2-vrstvový, 75 % náter	70.82	46.83	97.2	113.8

Note: The values in the table are means of measured values

Poznámka: v tabuľke sú uvedené priemerné hodnoty nameraných veličín

The results allow us to state that the fire protection paint ISONEM ANTI – FIRE PAINT contributed to the mass loss of both tested materials, however, its effect was diverse. The evaluation resulted in the finding that the spruce wood sample achieved better results. The spruce samples achieved the maximal mass loss of 24% compared to untreated samples, while OSB board achieved only 12%.

The experiment showed that the effect of the retardant changed when its concentration changed; yet, more remarkable changes were caused by the number of applied layers.

If the effect of the retardant concentration is analyzed, it can be stated that even though there were recorded some differences between the diluted and undiluted solution, the more remarkable differences regarding the mass loss, did not occur. However, if the paint was diluted with water, it resulted mostly in somewhat lower values in mass loss (2-3%) for both tested materials.

Regarding the dependence of the mass loss and the number of layers, undoubtedly better results were achieved by application in two layers. Under this treatment, both tested materials lost the least mass compared to their original mass. The influence of the number of layers on mass loss for spruce wood samples manifested itself more in an undiluted concentration (the difference of approximately 15% between one-layer and two-layer coating, when diluted the difference was 8%). Describing OSB board samples, two-layer coating, compared to one-layer coating, caused approximately 4-5% decrease for both applied concentrations.

Another evaluation criterion was the ignition time of the tested materials. The measurements show that the retardation treatment of the materials enhanced to postpone the ignition time by 30 to 60 seconds compared to untreated samples, while the ignition times did not differ significantly for the concentration and the number of layers.

4 Conclusions

Based on the overall assessment, it can be stated that ISONEM ANTI – FIRE PAINT is recommended to apply undiluted (in 100% concentration) and in two layers. Discussing the foundation material, the better effect was

Z výsledkov je možné konštatovať, že aj keď protipožiarny náter ISONEM ANTI – FIRE PAINT prispel k zníženiu úbytku hmotnosti oboch testovaných materiálov, jeho účinok bol rozdielny. Z hodnotenia vyplynulo, že pozitívnejšie výsledky dosiahli vzorky smrekového dreva. Pri týchto sme zaznamenali maximálne zníženie úbytku hmotnosti oproti nechráneným vzorkám 24 %, u vzoriek OSB dosky to bolo len 12 %.

Ukázalo sa, že k zmenám v účinku aplikovanej retardačnej látky dochádzalo jednak s jej meniacou sa koncentráciou, výraznejšie však s meniacim sa počtom nanášaných vrstiev.

Ak porovnáme vplyv použitej koncentrácie na účinok retardačnej látky môžeme povedať, že aj keď boli zaznamenané určité rozdiely medzi riedenou a neriedenou formou, k výraznejším zmenám, čo sa týka úbytku hmotnosti nedošlo. Ukázalo sa však, že pokiaľ bola látka riedená vodou, poväčšine zabezpečila u oboch materiálov o niečo nižšie hodnoty úbytku hmotnosti (2-3 %) v porovnaní s neriedenou látkou.

Čo sa týka závislosti úbytku hmotnosti od počtu nanášaných vrstiev, jednoznačne pozitívnejšie výsledky boli dosiahnuté pri aplikácii retardačnej látky v dvoch vrstvách. Pri tejto úprave stratili oba testované materiály najmenej zo svojej pôvodnej hmotnosti. Rozdiel bol v tom, že pri smrekových vzorkách sa vplyv počtu náterov na úbytok hmotnosti viac prejavil pri aplikácii látky v neriedenej forme (rozdiel cca 15 % medzi jednovrstvových a dvojvrstvovým náterom; pri riedenej forme bol tento rozdiel 8 %). Pri OSB doskách dvojvrstvový náter zabezpečil voči jednovrstvovému náteru cca 4-5 %-né zníženie úbytku hmotnosti pri oboch použitých koncentráciách.

Ďalším vyhodnocovaným kritériom bol čas zapálenia testovaných materiálov. Z meraní vyplynulo, že retardačná úprava materiálov v porovnaní s neupravenými pomohla oddialiť čas zapálenia o 30 až 60 sekúnd, pričom tieto časy sa vplyvom použitej koncentrácie a počtu náterov výrazne nelíšili.

4 Záver

Vychádzajúc z celkového hodnotenia konštatujeme, že látku ISONEM ANTI – FIRE PAINT je vhodné aplikovať neriedenú

achieved on the spruce wood than on OSB board boards.

Acknowledgments

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract APVV-17-0005 (30 %) and the contract APVV-16-0326 (30 %) and the Grant Agencies of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic under the projects VEGA 1/0493/18 (20 %) and KEGA 009TU Z-4/2017 (20 %).

References / Literatúra

- [1] Netopilová, M., Kačíková, D., Osvald, A. 2010. Reakce stavebních výrobků na oheň / The reaction of construction products to fire. Edice SPBI Spektrum 72. Ostrava : VŠB – TU Ostrava, 2010, 126 s. ISBN 978-80-7385-093-7.
- [2] Martinka, J., Rantuch, P., Balog, K. 2015. Assessment of the effect of spruce wood particle size and water content on the ignition temperature of dust clouds, in: Cell. Chem. Technol. 49 (2015) pp.549-558.
- [3] Reinprecht, L. 2008. Ochrana dreva / Wood Protection. *Vysokoškolská učebnica*. Zvolen: TU vo Zvolene, 2008, 453 s. ISBN 978-80-228-1863-6.
- [4] Klein T, Bahýl V, Vacek V. 1999. Základy pravdepodobnosti a matematickej štatistiky / Introduction to probability and mathematical statistics. Zvolen : ES TU, 1999. 236 s. ISBN 80-228-0115-1.

(v 100 % koncentrácii) a v dvoch vrstvách a čo sa týka podkladového materiálu, pozitívnejší účinok preukázala pri ochrane smrekového dreva ako pri OSB doske.

Pod'akovanie

Túto prácu podporila Slovenská agentúra pre výskum a vývoj na základe zmluvy č. APVV-17-0005 (30%) a zmluvy č. APVV-16-0326 (30%) a grantových agentúr Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky v rámci projektov VEGA 1/0493/18 (20%) a KEGA 009TU Z-4/2017 (20%).

Depending between the Dust Particle Size of Norway Spruce Wood and Its Maximum Explosion Parameters

Vplyv veľkosti prachových častíc smreka obyčajného na jeho maximálne výbuchové parametre

Eva Mračková ^{1,*}, Marianna Palugová ²

^{1,2} Department of Fire Protection, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, Slovak Republic, (e-mail: mrackova@tuzvo.sk, marianna.palugova@gmail.com)

* Corresponding author: mrackova@tuzvo.sk

Original scientific paper

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

Abstract

In spite of extensive research to prevent and mitigate dust explosions in the process industries this risk still exists. The goal of this study was to determine the wood dust particle size and maximum explosion parameters. The research was realised using the samples of wood dust taken from a company that is the largest manufacturer of coniferous wood in Slovakia. It processes 98% of spruce wood. There were tested the samples of spruce wood dust from the grinder (small particle sizes) and the collecting container (different particle sizes). The sieve analysis was performed using the Analytical sieve machine AS 200 basic and statistically evaluated in Statistica 12 applying a two-factor ANOVA test. Determination of explosion characteristics of dust clouds was performed in the VA-20. According to results of the analyses we can state that the type of sieve and sampling from technology (sampling from the grinder and from the central exhausting, i.e. from the container) showed a significant dependency with the fraction weight.

Keywords: Norway spruce; dust particle size; maximum explosion parameters

1 Introduction

Worldwide, flammable dust explosions occur. [1] Wood dust is one of the most common occupational exposures with fire and explosion, with about 3.6 million of workers in the wood industry in Europe. [2] An explosion of a fuel in air involves the rapid oxidation of combustible material, leading to a rapid increase in temperature and pressure. [3, 4] In spite of extensive research to prevent and mitigate dust explosions in the process industries this risk exists. [5] Experimental determination of fire-technical characteristics is prescribed by the prescriptive requirements set forth in safety standards. [6] As a prevention, we detect fire-technical characteristics that include minimum

1 Úvod

Na celom svete sa vyskytujú výbuchy horľavého prachu. [1] Drevný prach je jednou z najbežnejších pracovných expozícií pri požiari a výbuchu, s približne 3,6 miliónmi pracovníkov v drevárskom priemysle v Európe. [2] Výbuch paliva vo vzduchu zahŕňa rýchlu oxidáciu horľavého materiálu, čo vedie k rýchlemu zvýšeniu teploty a tlaku. [3, 4] Napriek rozsiahlemu výskumu na prevenciu a zmiernenie výbuchov prachu v spracovateľskom priemysle toto riziko existuje. [5] Experimentálne stanovenie požiarno-technických charakteristík je predpísané požiadavkami stanovenými v technických normách. [6] Prevenciu zaisťujeme stanovením

explosible concentration, maximum explosion pressure, maximum rate of pressure rise, limiting oxygen concentration, ignition temperature, add amount of inert dust necessary to prevent flame propagation. [3] Scientific works, which is focused on the determination of granulometry in the world, evaluates that experimental mechanical sieving and machine vision methods produced comparable particle size distribution. [7] Granularity was determined by sieving dust samples from classic narrow belt sanding machine at sanding of native beech, pine and spruce wood samples in the dependence on wood species. [8] Interesting research was devoted to thermally modified oak sawdust. [9] For accurate particle size distribution analysis they developed an Image J plugin that extracts of disjoint particles after identifying their shapes and determines their particles size distribution. [10] In another study, researchers presented the correlations among the tested dust samples were calculated with variables. [11]

The fire-technical characteristics of the explosion parameters (maximum explosion pressure, deflagration index and minimum explosible concentration) of two torrefied wood samples, and comparison of their reactivity to the untreated biomass and to Kellingley coal was done in study of [12]. The explosion ability of wood dust was characterized by a 20 L explosion sphere (Kuhner) in study [13]. Between the calculations and the experiments, scientists found that there was a good agreement. The effect of particle size on the maximum permissible oxygen concentration to prevent dust explosions was a research object of study [14]. Factors influencing and a statistical method for describing dust explosion parameters were described in study [15]. To improve methods for predicting explosion development in real industrial plant has been one major challenge. Progress has also been made in other areas, e.g., ignition source prevention. [16]

2 Material and Methods

The wood waste of the processed spruce was collected from the suction equipment from the glued parts grinding line. The second

požiarno-technických vlastností, ktoré zahŕňajú dolnú medzu výbušnosti, maximálny výbuchový tlak, maximálny nárast výbuchového tlaku, minimálnu koncentráciu kyslíka, teplotu vznietenia, minimálne množstvo inertného prachu potrebného na zabránenie šírenia plameňa. [3] Vedecké práce, ktoré sa zameriavajú na stanovenie granulometrie vo svete, ich hodnotia, špecializovanými prístrojmi, ktoré merajú veľkosť a distribúciu veľkosti častíc vo vzduchu, používajú nepriame metódy, ktoré zahŕňajú rozptyl svetla, akustickú spektroskopiu a laserovú difrakciu [7] Granulometriou sa zaoberali autori Očkajová, Banskí, stanovovali sitovaním vzorky prachu z klasického pásového brúsneho stroja pri brúsení pôvodných vzoriek bukového, borovicového a smrekového dreva a porovnávali výsledky v závislosti od drevín. [8] Zaujímavý výskum sa venoval tepelne modifikovaným dubovým pilinám. [9] Na presnú analýzu distribúcie veľkosti častíc vyvinuli doplnok Image J, ktorý po identifikácii ich tvarov vyberie disjunktné častice a určí ich distribúciu veľkosti častíc. [10] V inej štúdií vedci uviedli, že korelácie medzi testovanými vzorkami prachu boli vypočítané s premennými. [11]

V štúdií [12] autori stanovili požiarno-technické vlastnosti parametrov výbuchu (maximálny výbuchový tlak, index deflagrácie a dolná medza výbušnosti) dvoch vzoriek sušeného dreva a porovnanie ich reaktivity na neošetrenú biomasu a na uhliu typu Kellingley. Výbušnosť dreveného prachu sa vyznačovala v 20 L autoklave (Kuhner) v štúdií [13]. Medzi výpočtami a experimentami vedci zistili, že existuje dobrá zhoda. Výskumným predmetom štúdie bol vplyv veľkosti častíc na najvyššiu povolenú koncentráciu kyslíka na zabránenie výbuchu horľavého prachu [14]. V štúdií boli opísané faktory ovplyvňujúce faktory a štatistická metóda na opis parametrov výbuchu prachu [15]. Jednou z hlavných výziev bolo zlepšenie metód na predpovedanie vývoja výbuchu v reálnych priemyselných závodoch. Pokrok sa dosiahol aj v iných oblastiach, napríklad v prevencii iniciačných zdrojov zapálenia. [16]

sample was from the waste generated during the surface treatment of the wood parts, which is ensured by means of central exhausting from individual machinery (grinding and profiling cutters). All spruce wood dusts particles are collected in the collecting container. To shorten the description in the results, we present only the grinder and the container wood dust testing results.

2.1 Sieve analysis of wood dust

The sieve analysis was performed using the Analytical sieve machine AS 200 basic. The AS 200 series analytical sieve machines are used in research for any loose product to eliminate larger particles of wood dust, a sieve with a mesh size of 0.5 mm and a dust-collecting bottom must be used and then placed on the vibrating part of the machine. Sieves of 0.5 mm, 0.063 mm, 0.450 mm, 0.040 mm and 0.032 mm apertures were used. The sieve analysis results were statistically evaluated in Statistica 12 applying a two-factor ANOVA test.

2.2 Determination of maximum explosion parameters of wood dust

The experiments were based on a technical standard STN EN 14034-2+A1:2012 Determination of explosion characteristics of dust clouds. Part 2: Determination of the maximum rate of explosion pressure rise $(dp/dt)_{max}$ of dust clouds. The VA-20 was used to determine the explosion parameters of dusts, gases and hybrid mixtures.

3 Results and Discussion

The results of the analysis of variance are presented in Table 1. Type of sieve and sampling from technology (sampling from the grinder and from the central exhausting from the container), exert a significant interaction on the fraction weight ($p = 0.000$). The effect of the interaction of two factors (sieve and sample sort) on the weight of a sample of spruce wood dust taken from the duct entering the container and leaving the grinder is shown in Figure 1. From the Box and Whisker plot we observe that the type of sieve is statistically significant and also the type of sampling from the technology.

In Figure. 1, we present 95% confidence intervals of the population mean weight of

2 Materiál a metódy

Odber dreveného odpadu spracovaného smreka obyčajného bol vykonaný z odsávacieho zariadenia z linky na brúsenie lepených dielcov. Druhá vzorka bola z odsávania odpadu vzniknutého pri povrchovej úprave dielcov, ktorá je zabezpečená pomocou centrálného odsávania od jednotlivých strojných zariadení. (brúsky a profilovacích fréz). Všetky odsaté drevené častice sú zhromaždené v kontajneri. Na skrátenie opisu vo výsledkoch uvádzame iba výsledky testov na brúsenie a prach z dreveného kontajnera.

2.1 Sitová analýza dreveného prachu

Sitová analýza sa uskutočňovala použitím analytického sitovacieho prístroja AS 200 basic. Analytické sitovacie stroje série AS 200 sa používajú pri výskume akéhokoľvek sypkého produktu na odstránenie väčších častíc prachu. Musí sa preto použiť sito s veľkosťou otvorov 0,5 mm a dno na zachytávanie prachu, ktoré sa potom umiestni na vibračnú časť stroja. Použili sa sitá s otvormi 0,5 mm, 0,063 mm, 0,450 mm, 0,040 mm a 0,032 mm. Výsledky sitovej analýzy boli štatisticky vyhodnotené v Statistica 12 použitím dvojfaktorového testu ANOVA.

2.2 Stanovenie maximálnych výbuchových parametrov dreveného prachu

Experimenty boli založené na technickej norme STN EN 14034-2+A1:2012 Stanovenie vlastností zvráteného prachu pri výbuchu. Časť 2: Stanovenie maximálnej rýchlosti nárastu tlaku $(dp/dt)_{max}$ pri výbuchu zvráteného prachu. Výbuchový autoklav VA-20 sa používa na stanovenie parametrov výbuchu prachu, plynov a hybridných zmesí.

3 Výsledky a diskusia

Výsledky analýzy rozptylu sú prezentované v Tabuľke 1. Druh sita a odber vzoriek z technológie (odber vzoriek zo vzduchotechniky z brúsky a z kontajnera), pôsobia na hmotnosť frakcie štatisticky významne v interakcii ($p = 0,000$). Vplyv interakcie dvoch faktorov (sita a druh vzorky) na hmotnosť vzorky smrekového prachu odobraného zo vzduchotechniky vchádzajúceho do kontajnera a vychádzajúcej the fraction for each combination of two factors – sieve type and sample type.

Significant differences between the samples from the container and the grinder are observed with a sieve size of 0.063 to 0.032. There is also a significant difference in the sieve size up to 0.5 mm. For the 0.032-0.001 fraction, they are the same due to the overflow of all the smallest particles collected at the bottom of the sieves.

od brúsky je znázornená na Obrázku 1. Z krabicového grafu sledujeme, že druh sita je štatisticky významný a aj druh odberu vzorky z technológie.

Na Obrázku 1 porozujeme 95%-né intervaly spoľahlivosti pre priemernú hmotnosť frakcie pri jednotlivých kombináciách dvoch faktorov – druh sita a druh vzorky. Signifikantné zmeny medzi vzorkami z kontajnera a brúsky pozorujeme pri veľkosti sita 0,063 až 0,032. Významný je i rozdiel pri site o veľkosti do 0,5 mm. Pri frakcii 0,032 – 0,001 sú rovnaké z dôvodu prepadu všetkých najmenších častíc zhromaždených vo vzorkách na dne sit.

Tab. 1 Results for each dependent variable sample from container and grinder

Tab. 1 Výsledky pre každú závislú premennú dreveného prachu vzorky z brúsky a kontajnera

Source/Zdroj menlivosti	DF*/stupne voľnosti	SS*/ Súčet štvorcov	MS*/ Priemer štvorcov	F-statistic/ F-test	p-level/ p-hodnota
sort of sieve/ druh sita	11	3210.98	291.90	5765.16	0.000
sort of sample/ druh vzorky	1	0.24	0.24	4.74	0.034
sieve*sample/ sito*vzorka	11	80.76	7.34	145.01	0.000
Error/Chyba	48	2.43	0.05		
Total/Celkom	71	3294.42			

DF* - the degrees of freedom in the source; SS* - the sum of squares due to the source; MS* - the mean sum of squares due to the source/DF* - stupne voľnosti v zdroji; SS* - smerodajná odchýlka vzhľadom na zdroj; MS* - priemerná hodnota smerodajnej odchýlky; 95 % confidence intervals of the population mean weight of the fraction/ 95 %-né intervaly spoľahlivosti pre priemernú hmotnosť frakcie; Current effect/Súčasný efekt: F(11.48)=145.01, p=0.00

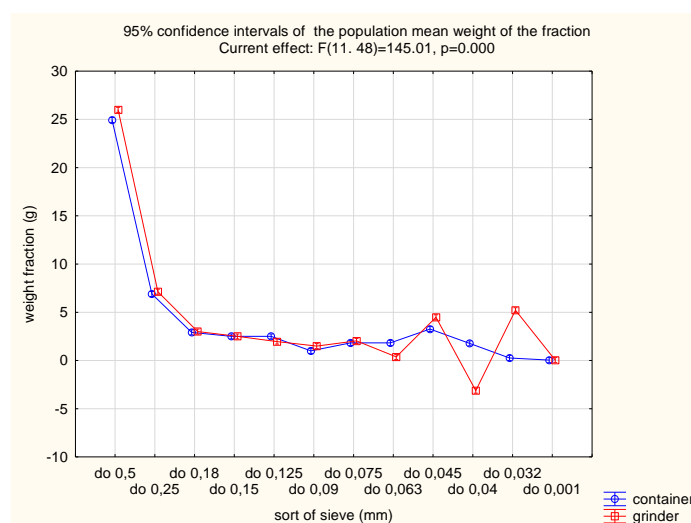


Fig 1. Box and Whisker plot

Obr. 1 Krabicový graf intervalov spoľahlivosti na priemernú hmotnosť frakcie

Note: Sort of sieve/Druh sita, Container/Kontajner, Grinder/Brúska, Weight fraction/Hmotnosť častice

Figure 2 shows a graph of the maximum explosion parameters for spruce wood dust from the grinder. The left figure shows the maximum explosion pressure versus concentration. The explosion autoclave software calculated the mean maximum explosion pressure, graphically represented by a red point, between the concentrations of $1,000 \text{ g.m}^{-3}$ and $1,250 \text{ g.m}^{-3}$. In the right part of Figure 2, the graph depicts the maximum rate of explosion pressure rise from the concentration. The software determined by calculation the mean maximum burst pressure between the concentrations of $1,750 \text{ g.m}^{-3}$ and $2,000 \text{ g.m}^{-3}$, which is graphically represented by a red point.

Overview of the results of the maximum explosion parameters of spruce wood dust is introduced in Table 2. Wood dust tested was collected from grinder.

Obrázok 2 zobrazuje graf maximálnych výbuchových parametrov pre smrekový drevený prach z brúske. Obrázok vľavo zobrazuje maximálny výbuchový tlak v závislosti na koncentrácii. Softvér výbuchového autoklávu vypočítal stred maximálneho výbuchového tlaku, graficky znázornený červeným bodom, medzi koncentraciami $1\ 000 \text{ g.m}^{-3}$ a $1\ 250 \text{ g.m}^{-3}$. V pravej časti obrázku 2 je graf znázorňujúci maximálnu rýchlosť nárastu tlaku výbuchu v závislosti na koncentrácii. Softvér stanovil strednú hodnotu maximálneho výbuchového tlaku medzi koncentraciami $1\ 750 \text{ g.m}^{-3}$ a $2\ 000 \text{ g.m}^{-3}$, ktorý je graficky tiež znázornený červeným bodom.

Prehľad výsledkov maximálnych parametrov výbuchu smrekového dreveného prachu je uvedený v tabuľke 2. Testovaný drevený prach sa získal z brúske.

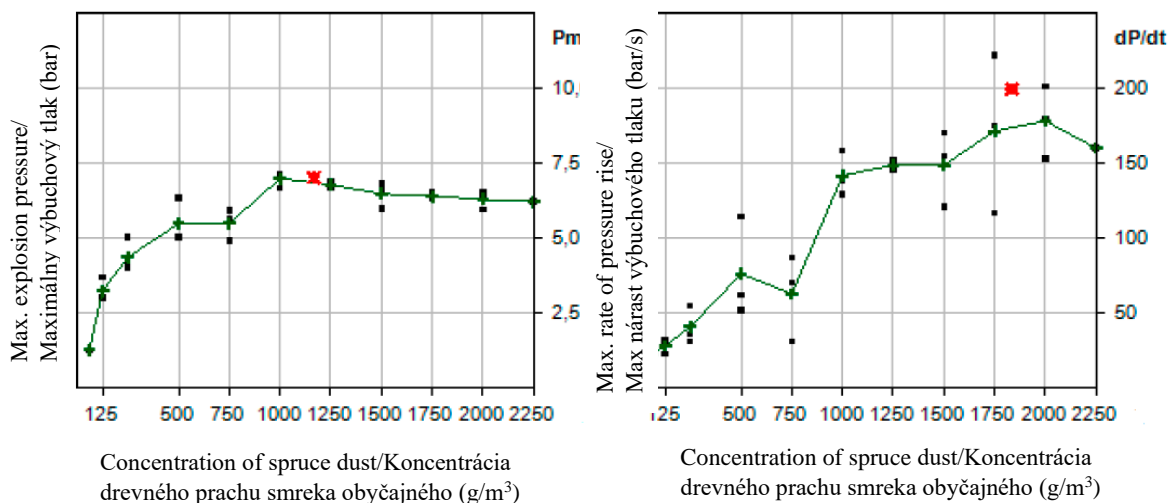


Fig 2. Graphs of maximum explosion parameters in relation to the concentration of wood dust from the grinder.

Obr. 2 Grafy maximálnych parametrov výbuchu vo vzťahu ku koncentrácii dreveného prachu z brúske

Tab. 2 Maximum explosion parameters of spruce wood dust from grinder.

Tab. 2 Maximálne výbuchové parametre dreveného prachu smreka obyčajného z brúsky

Max. explosion pressure/ Maximálny výbuchový tlak	P_{\max}	0.7 MPa	± 10 %
Max. rate of pressure rise/ Maximálny nárast tlaku	$(dp/dt)_{\max}$	19.9 MPa/s	± 20 %
Product specific constant/ Kubická konštanta	K_{\max}	5.4 m·MPa/s	± 20 %
Lower explosion limit/ Dolná medza výbušnosti	LEL	70 g/m ³	± 10 %

Figure 3 presents plots of maximum explosion parameters for spruce wood dust from a container. The left part shows the dependence of the maximum explosion pressure on the concentration, the average maximum explosion pressure on the concentration of 1,250 g.m⁻³. Similarly, on the right side of the figure, the calculation determines the maximum rate of explosion pressure rise at a concentration of 1,500 g.m⁻³, where they are graphically represented by red points.

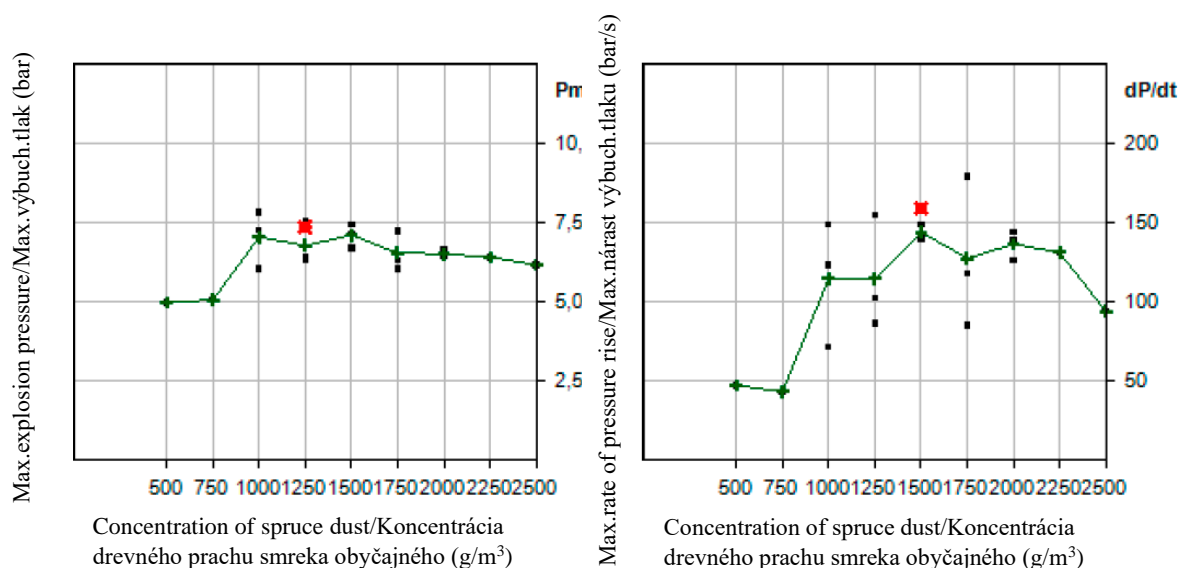
In Table 3, there are introduced the results of the maximum explosion parameters of spruce wood dust taken from the central exhausting device, i.e. from the container.

The results of the maximum explosion parameters of spruce wood dust are included in Table 4, where they are classified in the combustible dust class St1.

Obrázok 3 predstavuje grafy maximálnych parametrov výbuchu pre smrekový drevený prach z kontajnera. Ľavá časť zobrazuje závislosť maximálneho výbuchového tlaku od koncentrácie, priemerného maximálneho výbuchového tlaku od koncentrácie určenej na 1 250 g.m⁻³. Podobne na pravej strane obrázku výpočet určil maximálnu rýchlosť nárastu tlaku výbuchu pri koncentrácii 1 500 g.m⁻³, kde sú graficky znázornené červenými bodmi.

V tabuľke 3 sú uvedené výsledky maximálnych parametrov výbuchu prachu zo smrekového dreva odobratého z centrálného odsávacieho zariadenia, t.j. z kontajnera.

Výsledky maximálnych parametrov výbuchu smrekového dreva sú uvedené v Tabuľke 4, kde sú zatriedené do triedy horľavého prachu St1.


Fig 3. Graphs of maximum explosion parameters in relation to the concentration of wood dust from the container

Obr. 3 Grafy maximálnych parametrov výbuchu vo vzťahu ku koncentrácii dreveného prachu z kontajnera

Tab. 3 Maximum explosion parameters of spruce wood dust from container

Tab. 3 Maximálne výbuchové parametre drevného prachu smreka obyčajného z kontajnera

Max. explosion pressure/ Maximálny výbuchový tlak	p_{\max}	0.74 MPa	± 10 %
Max. rate of pressure rise/ Maximálny nárast tlaku	$(dp/dt)_{\max}$	59.9 MPa/s	± 30 %
Product specific constant/ Kubická konštanta	K_{\max}	4.3 m·MPa/s	± 30 %
Lower explosion limit/ Dolná medza výbušnosti	LEL	300 g/m ³	± 10 %

Tab. 4 Classes of combustible dust

Tab. 4 Triedy výbušnosti horľavého prachu

Class/ Trieda	K_{St} (MPa·m·s ⁻¹)	Dust/Prach	p_{\max} (MPa)	K_{St} (MPa·m·s ⁻¹)	Dust	p_{\max} (MPa)	K_{St} (MPa·m·s ⁻¹)
St1	0 – 20	PVC	0.85	9.8	Wood/ Drevo- G*	0.70	5.4
		PE	0.88	13.1	Wood/ Drevo- C*		
St2	20 – 30	Celulose/Celulóza	0.98	22.9			
		Wood/Drevo	1.05	23.8			
St3	> 30	Pigment	1.07	34.4			
		Aluminium/Hliník	1.25	200.0			

(Dust, Wood-G means the grinder and Wood-C* container) / *(Prach, Drevo-G* vzorka z brúsky a Drevo-C* kontajner)

4 Conclusions

- Type of sieve and sampling from technology (sampling from the grinder and from the central exhausting, i.e. from the container) showed a significant dependency with the fraction weight;
- the lower explosive limit value of the grinder wood dust is lower than the container wood dust, the reason is the lower fraction of wood dust particle size obtained from granulometric analysis;
- by evaluating the results of the maximum explosion parameters of wood dust from the grinder, we conclude that it is more reactive than wood dust from the central exhausting system.

4 Záver

- Druh sita je štatisticky významný a aj druh odberu vzorky z technológie;
- medzi použitím druhu sita a hmotnosťou vzorky smrekového prachu odobraného zo vzduchotechniky vchádzajúceho do kontajnera a vychádzajúcej od brúsky je interakcia;
- dolná medza výbušnosti smrekového prachu odobratá z brúsky je nižšia ako vzorka odobratá z kontajnera, dôvodom je nižšia frakcia veľkosti častíc drevného prachu získaná z granulometrickej analýzy;
- vyhodnotením výsledkov maximálnych výbuchových parametrov drevného prachu z brúsky konštatujeme, že drevný prach je reaktívnejší ako drevný prach z centrálného odsávacieho zariadenia;

Acknowledgments

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-17-0005 (30%) and project KEGA K-009TU Z-4/2017 (70%).

- smrekový drevný prach zaradujeme do St1 triedy výbušnosti podľa kubickej konštanty.

Pod'akovanie

Autori by chceli poďakovať za podporu Grantovej agentúry, ktorá financovala výskum KEGA K-009TU Z-4/2017.

References / Literatúra

- [1] Yuan, Z., Khakzad, N., Khan, F., Amyotte, P.: Dust explosions: A threat to the process industries, *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, Volume 98, pp. 57-71 DOI: 10.1016/j.psep.2015.06.008 /2015
- [2] Bono, R., Capacci, F., Cellai, F., Sgarrella, C., Bellisario, V., Trucco, G., Tofani, L., Peluso, A., Poli, C., Arena, L., Piro, S., Miligi, L., Munnia, A., Peluso, M.: Wood dust and urinary 15-F2t isoprostane in Italian industry workers, *Environmental Research*, 2019, Volume 173, 2019, pp 300-305, ISSN 0013-9351, DOI: [10.1016/j.envres.2019.03.058](https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.058)
- [3] Cashdollar, K. L.: Overview of dust explosibility characteristics, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, Volume 13, Issue 3-5, pp. 183-199, DOI: 10.1016/S0950-4230(99)00039-X
- [4] Eckhoff, R.K.: Chapter Two - Dust explosions: Fundamentals, *Methods in Chemical Process Safety*, 2019, Volume 3, pp. 7-32, ISSN 2468-6514, ISBN 9780128175507, DOI: [10.1016/bs.mcps.2019.03.001](https://doi.org/10.1016/bs.mcps.2019.03.001)
- [5] Eckhoff, R.K.: Current status and expected future trends in dust explosion research, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2005, Volume 18, Issue 4-6, pp. 225-237 DOI: 10.1016/j.jlp.2005.06.012
- [6] Ogle, R. A., Cox, B. L.: Chapter Six - Dust explosions: Risk assessment, *Methods in Chemical Process Safety*, 2019, Volume 3, Pages 167-192, ISSN 2468-6514, ISBN 9780128175507, DOI: [10.1016/bs.mcps.2019.03.002](https://doi.org/10.1016/bs.mcps.2019.03.002)
- [7] Igathinathane, C., Melin, S., Sokhansanj, S., Bi, X., Lim, C. J., Pordesimo, L. O., Columbus, E. P.: Machine vision based particle size and size distribution determination of airborne dust particles of wood and bark pellets, *Powder Technology*, 2009, Volume 196, Issue 2, pp. 202-212, DOI: 10.1016/j.powtec.2009.07.024
- [8] Ockajova, A., Banski, A.: Granularity of sand wood dust from narrow belt sanding machine, *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2013, Volume: 55, Issue: 1, pp. 85-90.
- [9] Dzurenda, L., Orłowski, K., Grzeskiewicz, M.: Effect of Thermal Modification of Oak Wood on Sawdust Granularity, *Drvna Industrija*, 2010, Volume 61, Issue 2, pp. 89-94.
- [10] Igathinathane, C., Pordesimo, L. O., Columbus, E. P., Batchelor, W. D., Methuku, S. R.: Shape identification and particles size distribution from basic shape parameters using ImageJ, *Computers and Electronics in Agriculture*, 2008, Volume 63, Issue 2, pp. 168-182 DOI: 10.1016/j.compag.2008.02.007
- [11] Lee, M. Ch., Kim, Y. S., Rie, D. H.: Analysis of explosion characteristics of combustible wood dust in confined system using the thermal decomposition rate and mass loss rate, *Applied Thermal Engineering*, 2016, Volume 109, Part A, pp. 432-439, ISSN 1359-4311, DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.08.010.

- [12] Medina, C. H., Phylaktou, H. N., Andrews, G. E., Gibbs, B. M.: Explosion characteristics of pulverised torrefied and raw Norway spruce (*Picea abies*) and Southern pine (*Pinus palustris*) in comparison to bituminous coal, *Biomass & Bioenergy*, 2015, Volume 79, pp. 116-127 DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.04.001
- [13] Calle, S., Klabá, L., Thomas, D., Perrin, L., Dufaud, O.: Influence of the size distribution and concentration on wood dust explosion: Experiments and reaction modelling, *Powder Technology*, 2005, Volume: 157 Issue: 1-3 Pages: 144-148 DOI: 10.1016/j.powtec.2005.05.021
- [14] Sweis, F.K., Sinclair, C.G.: The effect of particle size on the maximum permissible oxygen concentration to prevent dust explosions, *Journal of Hazardous Materials*, 1985, Volume 10, Issue 1, pp. 59-71, DOI: 10.1016/0304-3894(85)80005-4
- [15] Zhang, J. S., Xu, P. H., Sun, L. H., Zhang, W. Y., Jin, J. H.: Factors influencing and a statistical method for describing dust explosion parameters: A review, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2018, Volume 56, pp. 386-401, DOI: 10.1016/j.jlp.2018.09.005
- [16] Eckhoff, R. K.: Dust Explosion Prevention and Mitigation, Status and Developments in Basic Knowledge and in Practical Application, *International Journal of Chemical Engineering*, 2009, Article Number: 569825 DOI: 10.1155/2009/569825

Detection of High-energy Materials for Fire Investigation Expert Opinions

Detekce vysoce energetických materiálů pro účely zjišťování příčin vzniku požárů

Miroslava Nejtková^{1,*}

¹ Miroslava Nejtková, Ministry of the Interior – Directorate General Fire Rescue Service Czech republic, Population Protection Institute, Czech republic, e-mail: miroslava.nejkova@ioolb.izscr.cz

* Corresponding author: miroslava.nejkova@ioolb.izscr.cz

Short Report

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

Abstract

The Fire Rescue Service investigates the causes of fires and in some cases, when there is proof of abnormal development of a fire by explosion or spreading of a fire at high speed, it is necessary to consider the possibility that high-energy materials were present at the site of the fire. Various instruments that employ various methods are used to determine whether a given material is an industrial explosive or a substance capable of deflagration or detonation. One of them is also the FIDO X3 instrument which is based on the Amplifying Fluorescent Polymer. The possibilities of FIDO X3 instrument involvement in fire and explosion investigation is demonstrated on example of two case studies in this paper.

Keywords: Fire Danger; Fire Statistics; Exhaust Gas Temperature; Agricultural Crops

1 Introduction

Integrated Rescue System units are aware of the increased risk of terrorist attacks using explosives or explosive traps. As a result, Integrated Rescue System units have developed a typical joint intervention for “STČ 03/IRS Threats using explosive traps or finding of explosive traps, suspicious objects, munition, explosives and explosive objects”. This document gives a detailed account of the principles of cooperation at the site of the incident and delineates the competences and tasks of each unit. The safety measures and intervention site segmentation were developed with the aims of maximum elimination of possible negative consequences and maximum efficiency in intervention implementation.

1 Úvod

Složky integrovaného záchranného systému si uvědomují nárůst hrozeb teroristického útoku prostřednictvím výbušnin či nástražných výbušných systémů. Z tohoto důvodu byla vypracována typová činnost složek integrovaného záchranného systému při společném zásahu STČ 03/IZS Hrozba použití NVS nebo nález NVS, podezřelého předmětu, munice, výbušnin a výbušných předmětů. V uvedeném dokumentu jsou podrobně stanoveny zásady spolupráce na místa události, vymezeny kompetence, úkoly jednotlivých složek. Stanovena bezpečnostní opatření a členění místa zásahu tak, aby se co nejvíce eliminovaly možné negativní následky a zásah byl proveden co nejefektivněji.

The Fire Rescue Service investigates the causes of fires and in some cases, when there is proof of abnormal development of a fire by explosion or spreading of a fire at high speed, it is necessary to consider the possibility that high-energy materials were present at the site of the fire. There is justifiable reason to expect these materials in premises and workplaces where these materials are produced or processed. These substances may also be legitimately present in apartments or houses where the users legally own weapons such as hunting weapons and produce ammunition themselves.

Various instruments that employ various methods are used to determine whether a given material is an industrial explosive or a substance capable of deflagration or detonation. Table 1 gives an overview of portable analytical instruments and methods capable of detecting organic and inorganic explosives [1].

Hasičský záchranný sbor provádí zjišťování příčin vzniku požáru a v některých případech, kdy bylo prokázáno nestandardní rozšíření požáru výbuchem nebo šíření požáru vysokou rychlostí, je třeba se zabývat i verzí, že na místě požáru byly přítomny energetické materiály. Tyto materiály můžeme opodstatněně očekávat v prostorách a provozech, kde se s těmito materiály pracuje (výroba a zpracování výbušnin a trhavin). Oprávněný výskyt těchto látek může být i v bytě nebo rodinném domě, jehož uživatelé jsou legálními držiteli zbraní například loveckých a sami si vyrábějí střelivo.

Pro určení, zda se jedná o průmyslovou výbušninu, či látku, která je schopna deflagrace, detonace se používají různé přístroje pracující na různých metodách. Pro informaci je v tabulce č. 1 uveden přehled přenosných analytických přístrojů, používaných metod, které jsou o schopny detekovat organické či anorganické výbušniny.

Table 1 Portable instruments to be used in fire and explosion investigation

Tabuľka 1 Přenosné přístroje aplikovatelné v zjišťování příčin vzniku požárů a explozí

Portable analytical technique/Přenosné analytické techniky	Ability to analyze organic and/or Inorganic explosives/ Schopnost analyzovat organické a anorganické výbušniny	
	Organic/organické	Inorganic/anorganické
Ion mobility spectrometry (IMS)/ Metoda iontové mobility - spektrometrie	Yes/Áno	Yes/Áno
Gas chromatography coupled with IMS (GC-IMS)/Plynová chromatografie spojená s IMS	Yes/Áno	No/Nie
Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS)/ Plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií	Yes/Áno	No/Nie
Gas chromatography coupled with chemiluminescent detector (GC-CL); Thermal energy analyzer (GC-TEA)/ Plynová chromatografie spojená s chemiluminiscenčním detektorem (GC-CL); analyzátor tepelné energie (GC-TEA)	Yes/Áno	No/Nie
Gas chromatography coupled with a surface acoustic wave detector (GC-SAW)/Plynová chromatografie spojená s povrchovou akustickou vlnovou (GC-SAW)	Yes/Áno	No/Nie
Ion chromatography (IC)/ Iontová chromatografie	No/Nie	Yes/Áno
FTIR spectroscopy ^a /spektrokopia	Yes/Áno	Yes/Áno
RAMAN spectroscopy ^{a,b} /spektroskopie	Yes/Áno	Yes/Áno
^{a, b} Techniques only amenable to bulk analysis (not trace material)/		
^ψ IMS detection limited to nitrate-based inorganic explosives only/		

The Fido X3 explosives trace detector

The FRS CR and the Population Protection Institute have recently purchased a explosives trace detector FIDO X3.

The technology used in the FIDO X3 is based on the Amplifying Fluorescent Polymer, which works on the principle of chemical sensors that are bonded to a polymer chain. When a target molecule of a high-energy material reacts with a chemical sensor, the fluorescence (fluorescence gain or attenuation) of the whole chain on which the sensor is bound changes. This allows the system to achieve ultra-high sensitivity, since the interactions of each target molecule cause a higher-order response than non-cross-linked chemical sensors. [2]

This instrument enables fast identification of threats posed by high-energy materials. This instrument is typically used to protect buildings and people. It can also be used to examine premises, buildings and vehicles to assess the potential presence of improvised explosive devices (IED). The FIDO X3's ultra-trace sensitivity enables detection of secondary contamination, which is the contamination of surfaces that have been recently exposed to explosives. This can be useful during investigation and detection of preparations for a terrorist attack or criminal act using IED. Where monitored individuals are suspected of such activity, the instrument can prove whether or not they have come into contact with explosives during the past few hours.

Case study 1

A Fire Rescue Service investigator was summoned to an investigation of the cause of an explosion with a subsequent fire in a family home. According to the user's statement, when placing fuel into the solid fuel furnace she added black powder residues.

Outputs from the individual measurements are as follows:

1. FIDO X3 explosives trace detector – military explosive
2. MX908 high-pressure mass spectrometer for detection of hazardous substances – explosive, specifically black powder

Detektor ultra stopových koncentrací výbušnin FIDO X3

HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva v posledních letech pořídil přístroj na detekci ultra stopových částí výbušnin. Konkrétně se jedná o výrobek firmy FLIR, a to FIDO X3.

Technologie použitá v modelu FIDO X3 je založena na zesilovacím fluorescenčním polymeru, který pracuje na principu chemických senzorů, které jsou vázány k polymernímu řetězci. Cílová molekula vysoce energetického materiálu reaguje s chemickým senzorem, pak změní se fluorescence (zesílení nebo zeslabení) celého řetězce, na kterém je senzor vázán. To umožňuje systému dosáhnout velmi vysoké citlivosti, protože interakce každé cílové molekuly způsobují reakci vyššího řádu než nesetřené chemické senzory. [2]

Tento přístroj umožňuje rychlou identifikaci hrozby vysoce energetického materiálu. Obvykle se přístroj využívá pro ochrany objektů a osob. Zařízení může být také použito k prozkoumání prostoru, budov a vozidel z hlediska skladovací kapacity IED. Ultra-stopová citlivost zařízení umožňuje detekci tzv. sekundární kontaminace. To znamená, že kontaminace povrchů, které se s výbušninou setkaly v nedávné minulosti. To může být prospěšné při vyšetřování a odhalování probíhajících příprav na teroristický útok nebo trestný čin s použitím IED. Je-li podezření na kontrolované osoby, lze prokázat, zda byly v posledních hodinách vystaveny výbušnině.

Případová studie 1

Vyšetřovatel hasičského záchranného sboru byl přivolán k šetření příčiny vzniku výbuchu s následným požárem v rodinném domě. Dle sdělení uživatelky při přikládání paliva do kotle na tuhá paliva přidala i zbytky černého prachu. Na obr. č. 1 je zobrazena dřevěná bedna se zbytky černého prachu.

K detekci a analýze odebraného vzorku byly použity tyto analýzy na přístrojích a výstupy jsou následující:

1. Detektor ultra stopových koncentrací výbušnin FIDO X3 - vojenská výbušnina
2. Vysokotlaký hmotnostní spektrometr pro detekci nebezpečných látek MX908 - výbušnina, konkrétně černý prach
3. ED-XRF spektrometr SER-01 Elva X (rentgenový laboratorní přístroj) -

3. EDXRF spectrometer, SER-01 Elva X model – identified potassium 99.240%, sulphur 0.119%, iron 0.641%

4. Spatula flame test – the substance sparked, then burned with an orange flame, which is evidence of an explosive (fuse, black powder).

On the basis of the above conclusions, it was determined that the collected sample was indeed black powder. [3]

Case study 2

In the second case there was an explosion with a subsequent fire in a building that was used for business activities. On the ground floor there was a locksmith's workshop and on the second above-ground floor there was a shop selling paints and varnishes. During the explosion and subsequent fire, the load-bearing wall separating the workshop from the corridor on the first above-ground floor was damaged.

Outputs from individual measurements:

1. GC/MS analysis

A) None of the identified substances confirms the presence of fire accelerants or explosives in the provided sample.

B). The presence of a flammable liquid was not confirmed.

2. Detection of explosives with Fido X3 – The presence of explosives was not detected.

3. Detection of explosives with the MX908 detector – No substances registered in the instrument library were identified.

4. FTIR Analysis – By comparing the measured spectrum with the spectra in the instrument library, nitrocellulose was identified in the sample. It is an extremely flammable and explosive substance.

5. Characterization tests

a) Spatula test – after exposure to flame, the substance immediately burned with a bright yellow, odourless flame, orange sparks were observed in the flame. The substance burned without any combustible residues.

b) Solubility in water and selected organic solvents. Solvents were selected according to the literature [4] describing the properties of nitrocellulose. Based on the solubility in individual solvents, it was concluded that nitrocellulose was present.

Based on the above conclusions from individual methods, it was determined that the sample contained nitrocellulose. [3]

identifikovány prvky draslík 99,240%, síra 0,119%, železo 0,641%

4. Terénní analýza látek neznámého složení soupravou PCHL-CO, 2. díl (kopistkový test) – látka zajiskřila, dále hořela oranžovým plamenem – pozitivní důkaz výbušniny (zápalnice, černý prach).

Na základě uvedených závěrů bylo vyhodnoceno, že odebraný vzorek byl skutečně černý prach. [3]

Případová studie 2

V druhém případě došlo k výbuchu s následným požárem v objektu, který sloužil k podnikatelské činnosti. V přízemí se nacházela zámečnická dílna, v 2. nadzemním podlaží se nacházel prodej barev a laků. Během výbuchu s následným požárem došlo k poškození nosné stěny oddělující dílnu od chodby v 1. NP.

Výstupy z jednotlivých měření:

1. GC/MS analýza

A) Žádná z identifikovaných látek nepotvrzuje přítomnost akceleračních hořenin a výbušnin v dodaném vzorku.

B). Head-space s technikou SPME - Přítomnost hořlavé kapaliny nebyla potvrzena.

2. Detektor FIDO X3 – nebyla identifikována přítomnost výbušniny.

3. Detekce výbušnin detektorem MX908 - nebyla identifikována přítomnost žádné látky obsažené v knihovně přístroje.

4. FTIR analýza - porovnáním naměřeného spektra se spektry v knihovně přístroje byla ve vzorku identifikována nitrocelulóza. Jedná o extrémně hořlavou a výbušnou látku.

5. Charakterizační testy - analýza látek neznámého složení soupravou PCHL-CO

a) Kopistkový test - po iniciaci plamenem látka hoří okamžitě jasně žlutým plamenem bez zápachu, v plamenu jsou pozorovány oranžové jiskry. Látka shoří bez spalitelných zbytků, tedy pozitivní důkaz výbušniny.

b) Rozpustnost ve vodě a vybraných organických rozpouštědlech - Volba rozpouštědel podle odborné literatury [4], ve které jsou popsány vlastnosti nitrocelulózy. Dle rozpustnosti v jednotlivých rozpouštědlech byl určen závěr pozitivního důkazu přítomnosti nitrocelulózy.

Na základě uvedených závěrů z jednotlivých metod bylo vyhodnoceno, že odebraný vzorek obsahoval nitrocelulózu. [3]

Evaluation of the method of identification of explosives

Due to the fact that detection instruments and methods can falsely identify materials as explosives, it is advisable to combine several methods to avoid false identification. The potential of false negativity, where the explosive may not be detected during analysis, is a more serious risk. The ultra-trace sensitivity of the instrument guarantees a sizable chance of detecting explosives even in extremely small quantities. False negativity occurs with explosives which the instrument cannot detect or due to incorrect sample collection.

False positivity occurs when a chemical sensor is activated by harmless substances with a similar chemical reactivity to the screened explosives (aromatic nitro compounds in perfumes, sulphur and peroxides in commercial products, naphthalene, repellents, etc.) or, for example, in medical use of substances detected as explosives (nitro-glycerine).

Conclusion

In order to determine the causes of a fire, it is important to determine whether there were any high-energy materials present at the site of the fire, which can contribute both to the initiation and the intensive spreading of the fire. Explosion of some of the high-energy materials can cause damage to firewalls and consequently uncoordinated spread of fire in the building.

As part of state fire safety supervision, fire brigades carry out investigations of causes of fires and, in appropriate cases, collect samples from the site of a fire. The Ministry of the Interior, DG FRS CR, prepares expert opinions as part of fire investigations. Detection of high-energy materials is therefore essential to the correct determination of the causes of a fire.

References / Literatura

- [1] Beveridge, A.: Forensic Investigation of explosion, 2nd ed. ISBN 9781420087253. CRP Press 2011.
- [2] Fido X3 Administrator Training Jan 2016. 2.62. Wilsonville: FLIR, 2016.
- [3] Krykorková, M.: Fire technical expertise, GFRS, PPI, 2018
- [4] Merck Index (11th ed.). p. 8022.

Vyhodnocení metody identifikace výbušnin

Vzhledem k tomu, že i přístroje, resp. detekční metody mohou falešně označit materiály jako výbušniny, je vhodné provést kombinaci několika metod, tím se zajistí vyloučení falešné identifikace. Vyšším rizikem je výskyt falešné negativity, kdy výbušina nemusí být detekována během detekce. Ultra-stopová citlivost přístroje zaručuje velkou šanci zachytit detekovatelné výbušniny i ve velmi malých množstvích. Falešná negativita se vyskytuje u výbušnin, které přístroj nedokáže detekovat nebo u nesprávného vzorkování.

Falešná pozitivita nastává, když je chemický senzor aktivován neškodnými látkami s podobnou chemickou reaktivitou na detekované výbušniny (aromatické nitrosloženiny v parfémtech, síra a peroxidy ve výrobcích, naftalen, repelenty atd.) nebo například při lékařském použití detekovaných látek jako výbušnin (nitro-glycerin).

Závěr

Pro určení příčiny vzniku požáru je důležité, zda se na místě požáru vyskytovaly energetické materiály, které mohou jednak přispět k iniciaci požáru, ale také k jeho výraznému rozvoji. Výbuchem části energetických materiálů může dojít k poškození požárně dělicích konstrukcí a následně k nekoordinovanému šíření požáru v objektu.

Hasičské záchranné sbory provádějí v rámci státního požárního dozoru zjišťování příčin vzniku požárů a v odůvodněných případech provádí odběr vzorků z požářišť. Detekce energetických materiálu je proto nezbytná ke správnému stanovení příčiny vzniku požáru. Přestože se obvykle detektory ultra stopových koncentrací výbušnin používají k preventivnímu vyhledávání přítomných výbušnin, lze je využít i v rámci provádění požárně technických expertiz.

Non-destructive Examination using X-ray Radiation for Fire Investigation Expertise

Nedestruktivní zkoumání (RTG) pro účely zjišťování příčin vzniku požárů

Miroslava Nejtková^{1,*}

¹ Miroslava Nejtková, Ministry of the Interior – Directorate General Fire Rescue Service Czech republic, Population Protection Institute, Czech republic, e-mail: miroslava.nejtkova@ioolb.izscr.cz

* Corresponding author: miroslava.nejtkova@ioolb.izscr.cz

Short Report

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

Abstract

This paper is focusing the description of the X-ray radiation for fire investigation purposes. The advantage of the X-ray radiation technology involvement arises from the fact that the objects can be studied from various aspects through the selection of the power output and suitable information recording mechanisms, including subsequent processing and interpretation. The most important properties of X-ray radiation include the ability to penetrate any matter, in which radiation is attenuated to a greater or lesser extent. During 2017-2018 a study was conducted at the Population Protection Institute to verify the applicability of X-ray methods for examination of evidence of electrical appliances damaged by fire. The use of a stationary X-ray station in which the evidence is placed was assessed as the best option after also considering a portable X-ray instrument that would be used at the fire site.

Keywords: Fire Danger; Fire Statistics; Exhaust Gas Temperature; Agricultural Crops

1 Introduction

More than one hundred years have passed since the discovery of ionizing radiation. In the ensuing years the effects of radiation on irradiated objects were first studied, and subsequently, as technology developed, ionizing radiation began to be applied to a variety of fields. Using X-ray radiography, examined objects can be studied from various aspects through the selection of the power output and suitable information recording mechanisms, including subsequent processing and interpretation. This variability puts ionizing radiation in a unique position among all other physical examination principles for examining the inner volume as well as the surface of analyzed objects.

1 Úvod

Od objevu ionizujícího záření uplynulo již více jak sto let, během kterých se nejprve zkoumaly účinky záření na ozařované objekty, a následně s rozvojem techniky se mohlo ionizující záření uplatnit v různých oblastech lidské činnosti. Vlastní RTG prozařování dovoluje zkoumat různé aspekty zkoumaných objektů nejen volbou generovaného výkonu, ale i vhodným způsobem záznamu informace včetně jejího následné zpracování a interpretace. Tato variabilita dává použití ionizujícího záření unikátní postavení mezi všemi ostatními fyzikálními principy zkoumání nejen objemu, ale i povrchů zkoumaných objektů.

X-ray radiation is generated through a reversed photoelectric effect, where the kinetic energy of a moving electron is converted into photon energy. This occurs inside a special electronic device, the x-ray tube. The process that transforms electrical energy into photon energy is relatively inefficient, as only 1–2% of the electrical energy is converted into radiation energy. The remaining 98–99% is dissipated as thermal energy.

The cathode is heated to a temperature of about 2,000 °C as the electric current passes through it. This causes free electrons to be emitted from the cathode. The quantity of emitted electrons depends on the amount of the filament voltage. High voltage ranging from tens to thousands of kilovolts is applied to an anode, which creates a huge potential difference between the anode and cathode. The electrons emitted by the cathode are thus accelerated and obtain significant kinetic energy. These accelerated electrons hit the anode at high speeds and 3 types of radiation are generated through sharp braking. The anode voltage can be used to control the penetration of the resultant radiation. [1]

The most important properties of X-ray radiation include the ability to penetrate any matter, in which radiation is attenuated to a greater or lesser extent. The attenuation of radiation depends primarily on three factors.

The first is the quality of the radiation. In general, the shorter the radiation wavelength, the greater its energy and penetration, which means less attenuation.

The second factor includes the atomic characteristics and the thickness of the irradiated material.

The third factor is the fact that some of the rays are scattered as they pass through the material and are deflected from their original direction.

During absorption, all the energy from the X-ray quantum is transferred to the atoms or molecules of the irradiated material as excitation or ionization energy. The intensity of the transmitted radiation decreases exponentially depending on the material thickness x . As mentioned above, absorption takes place mainly due to ionization or excitation. The greater the wavelength, the greater the absorption coefficient. Attenuation of X-rays as they pass through a material has a

Samotný vznik rentgenového záření je důsledkem obráceného fotoelektrického jevu, kdy se kinetická energie pohybujícího se elektronu přeměňuje na energii fotonu. Tento děj probíhá ve speciální elektronce tzv. rentgence. Samotný proces přeměny elektrické energie na energii fotonů je poměrně nevhodný, jelikož pouze 1–2 % elektrické energie se přemění v energii záření.

Katoda je průchodem elektrického proudu žhavana na teplotu přibližně 2 000 °C. Tím dochází k emisi volných elektronů z katody. Množství emitovaných elektronů závisí na hodnotě žhavicího napětí. Vysoké napětí, které se může pohybovat v řádech desítek až stovek kilovoltů, přivedené na anodu vyvolá velký potenciálový rozdíl mezi anodou a katodou. Katodou emitované elektrony jsou tak urychlovány a získávají značnou kinetickou energii. Takto urychlené elektrony dopadají velkou rychlostí na anodu, kde prudkým zbrzděním vznikají 3 druhy záření. Anodovým napětím lze regulovat pronikavost výsledného záření. [1]

Mezi nejdůležitější vlastnosti RTG záření patří schopnost pronikat jakoukoli hmotou, ve které je záření více či méně zeslabováno. Míra zeslabení záření závisí zejména na třech faktorech.

Prvním z nich je kvalita záření. Obecně platí, že čím je kratší vlnová délka záření, tím má větší energii, tím je pronikavější, a je tedy nejméně zeslabováno.

Druhým faktorem jsou atomární vlastnosti a tloušťka prozařovaného materiálu.

Třetím pak fakt, že průchodem hmotou je část paprsků rozptýlována a dochází tak k jejich odchylování od původního směru. Při rozptylu se uplatňuje jak klasický rozptyl, tak Comptonův jev. Při Comptonově rozptylu dochází k energetickým změnám. Letící foton paprsku X dopadá na nehybný elektron ve sféře atomu, přičemž dojde k vychýlení fotonu od jeho původního směru. Foton při interakci předá část své energie elektronu, který se následně začne pohybovat. Tím se sníží energie rozptýleného záření, a tedy dojde ke zvětšení vlnové délky záření.

Při absorpci je všechna energie rentgenového kvanta předána atomům či molekulám prozařovaného materiálu jako excitační nebo ionizační energie. Intenzita prošlého záření klesá exponenciálně s tloušťkou

broad spectrum of applications. The most well-known areas of application include medicine, security X-rays and material composition analysis.

Laboratory tests help to take an accurate assessment of the condition of the appliances or wiring and of other circumstances that may have contributed to the fire. Laboratory tests can focus on examination of the wiring using optical microscopy, electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffractometry, infrared spectroscopy and Raman spectroscopy.

Correct evidence handling during the entire duration of laboratory tests is important. Care must be taken to avoid further damage to the evidence. The evidence must be examined using available methods and it is necessary to proceed from non-destructive to destructive methods. However, destructive methods are most used in laboratories to separate the burned parts of the evidence so that only the connecting elements of the appliances remain.

Non-destructive investigation plays an important role. Non-destructive methods of laboratory examination include X-ray analysis, which can help identify important areas for further examination without damaging the evidence.

Two basic methods of irradiation are distinguished today, namely radiography and radioscopy. Radioscopy operates in real time. The examined object is placed between the X-ray lamp and the image sensor (which converts X-rays into the visible range, vacuum image amplifiers, flat panels). The object is manipulated by the handling device and thus the object may be evaluated immediately in real time. The image is magnified. If the object is located halfway between the X-ray source and the image converter, the magnification ratio is 1:2. The magnification increases as the object is moved closer to the X-ray lamp. Specialized X-ray devices have a magnification factor in the order of thousands.

During 2017-2018 a study was conducted at the Population Protection Institute to verify the applicability of X-ray methods for examination of evidence of electrical appliances damaged by fire. The use of a stationary X-ray station in which the evidence is placed was assessed as the best option after also considering a portable X-ray instrument that would be used at the fire site.

vrstvy x. Absorpce nastává zejména díky ionizaci nebo excitaci. Se vzrůstající vlnovou délkou roste i součinitel absorpce. Zeslabování rentgenových paprsků při průchodu hmotou má velmi širokou škálu využití. K nejnámějším aplikacím patří medicína, bezpečnostní rentgeny, analýza složení materiálu.

Laboratorní testy pomohou provést přesné posouzení stavu spotřebičů nebo elektroinstalace, zda mohly způsobit požár. Laboratorní zkoumání je možné provádět zkoumáním vodičů elektroinstalace pomocí různých metod: optické mikroskopie, elektronové mikroskopie, energeticky disperzní rentgenová spektrometrie, difrakční rentgenová analýza, infračervené spektroskopie a Ramanovy spektroskopie.

Po celou dobu laboratorního zkoumání je důležité, jakým způsobem je se vzorkem manipulováno. Musí se dbát na to, aby nedošlo k dalšímu poškození vzorku. Je třeba zkoumat vzorek dostupnými metodami a při jejich kombinaci postupovat od nedestruktivních k destruktivním metodám. Nejčastěji se však v laboratořích používají destruktivní metody, kterými se oddělují spálené části, tak aby zůstaly pouze samotné spojovací prvky spotřebičů.

Významnou roli má nedestruktivní zkoumání. Mezi nedestruktivní metody laboratorního zkoumání patří RTG analýza, která nám může odhalit důležitá místa pro další zkoumání bez množného poškození dodaného vzorku.

Podle způsobu použití se dnes rozlišují dva základní způsoby prozařování, a to radiografie a radioskopie. Při radioskopii se pracuje v reálném čase. Mezi rentgenovou lampou a převaděčem obrazu (který převádí rentgenové záření do oblasti viditelného světla, vakuové zesilovače obrazu, ploché panely) je umístěn zkoumaný objekt. S objektem manipulátor natáčí a tím je možné okamžitě v reálném čase objekt vyhodnocovat. Zde se pracuje se zvětšením. V případě, že je zkoumaný objekt v polovině mezi zdrojem záření a převaděčem obrazu, je zvětšení 1:2. Při posunu objektu směrem k lampě je zvětšení větší. U speciálních rentgenů je zvětšení až v řádu tisíců.

Na pracovišti Institutu ochrany obyvatelstva byla provedena v letech 2017 -2018 studie k ověření využitelnosti RTG záření pro účely zkoumání odebraných vzorků el. spotřebičů ted

More accurate results are obtained with the X-ray station and the X-ray equipment is classified as a minor source of ionizing radiation according to the Atomic Law [2].

The station is designed in such a way that the examined object is located between the X-ray lamp and the image sensor (which converts X-rays into the visible range, vacuum image amplifiers, flat panels). The dimensions of the detector are 41×41 cm. The investigators work with the projected image of the examined object on the screen of the detector. The evidence can also be geometrically enlarged. The examined evidence is moved around with a handling device operated outside the X-ray system. The handling device supports shifting, tilting and rotation.

The projection of the examined object can be recorded on several imaging devices. Selection of imaging devices depends on system requirements and the funds available for acquisition. The imaging devices can be classified into systems providing only a single image from one scan (radiography) or images transmitted in real time (radioscopy). The described X-ray station ensures a scanning rate of at least 1 frame per second.

High energy is not required for analysing small objects, objects composed of light elements or thin metal objects. An X-ray source that achieves a power output in the order of dozens of kVs, usually between 40 and 60 kV, is sufficient. For examining objects made of light metals or bulky objects made of plastics or similar materials, X-ray acceleration voltage in the range of 80 to 120 kV is typically used. X-rays with a micro or mini focus are used depending on the sensitivity of the detector.

The two sources of ionizing radiation used at the Population Protection Institute are: a primary X-ray source of 7.5–160 ekV with a lamp current of 5–11 mA and focal spot of 0.4 mm / 1 mm.

As a secondary X-ray source, we use a 40–120 ekV source with a lamp current of 0.05–0.3 μ A and focal spot of 0.05 mm.

poškozených požárem. Jako nejlepší varianta byla vyhodnocena varianta pořízení stacionární RTG kabiny, do které se umístí odebraný vzorek, oproti variantě přenosného RTG přístroje, který by se použil na požářišti. Při použití RTG kabiny jsou dosaženy přesnější výsledky zkoumání a rentgen je označován dle atomového zákona jako drobný zdroj [2]. Kabina je navržena tak, že zkoumaný objekt je umístěn mezi rentgenovou lampou (zdroj) a převaděčem obrazu (který převádí rentgenové záření do oblasti viditelného světla, vakuové zesilovače obrazu, ploché panely). Tento detektor je o velikosti 41 x 41 cm. Při zkoumání pracujeme s projekcí zkoumaného objektu na stínítko detektoru. Zkoumaný vzorek lze i geometricky zvětšit. Se zkoumaným vzorkem se pohybuje pomocí manipulátoru ovládaného mimo rentgenový systém. Manipulátor umožňuje posun, naklápění a rotaci.

Projekci objektu je možné zaznamenat na větší množství médií. Tato volba souvisí s požadavky na systém a finance na pořízení záznamových prvků. Podle záznamových prvků dělíme na systémy poskytující pouze jeden snímek z jednoho prozařování (radiografie) nebo snímky přenášené v reálném čase (radioskopie). V případě této popisované kabiny je zabezpečena rychlost snímání minimálně 1 snímek za sekundu.

Při analýze drobnějších předmětů nebo předmětů složených z lehkých prvků a tenkých kovových předmětů není třeba vysokých energií. U rentgenového zdroje nám postačí energie v desítkách kV, běžně od 40 do 60 kV.

Pro zkoumání objektů z lehkých kovů nebo objemnějších předmětů z plastů a podobných materiálů se většinou používají už urychlovací napětí na rentgence v rozsahu 80 až 120 kV. V závislosti na citlivosti detektoru používáme rentgeny s mikro nebo mini ohniskem.

V Institutu ochrany obyvatelstva jsou konkrétně používány dva zdroje záření, a to primární zdroj záření 7,5 -160 kV, proud lampy 5-11 mA, ohnisko 0,4mm/1 mm. A dále sekundární zdroj záření 40-120 kV, proud lampy 0,05-0,3 μ A a ohniskem 0,05 mm.

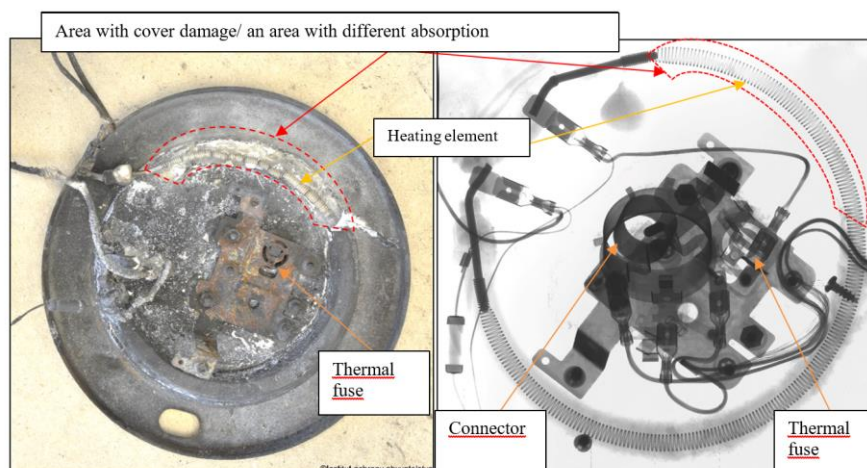


Figure 1. Evidence of fire scene – X ray [3]

Obrázek 1. RTG snímek vzorku z požářiště

Conclusion

The described X-ray station has been used since January 2019 at the workplace of the Population Protection Institute for non-destructive examination of evidence from fire sites. The still images or video sequences taken during the laboratory examination are part of fire investigation expertise (Figure 1 [3]). Samples taken from the origin area do not need to be removed from the sealed safety packaging and can be placed directly in the X-ray station. The evidence is imaged in real time, so it is possible to study the evidence in different positions or tilt and from different sides. For better contrast, the image can be colorized for easier identification of different materials. After calibration to adjust for the distance between the evidence and the lamp, the system enables measurements in the order of tenths of millimetres. This system is a unique device available to the FRS CR and continues to push the boundaries of physical and technical investigations.

Záver

Popisovaná RTG kabina je využívána od ledna 2019 na pracovišti Institutu ochrany obyvatelstva za účelem nedestruktivního zkoumání vzorků z požářišť. Snímky, případně video pořízené během laboratorního zkoumání jsou součástí požárně technických expertiz (obrázek 1). Odebrané vzorky z požářiště nemusí být vyjmuty ze zapečetěného bezpečnostního obalu a je možné je ihned umístit do RTG kabiny. Na snímání vzorek se zobrazuje v reálném čase, tedy je možné sledovat vzorek v jednotlivých polohách či naklonění a z jednotlivých stran. Pro lepší kontrast je možné získané snímky „obarvit“, a tím zvýraznit i různé materiály. Tento systém umožňuje po provedené kalibraci pro danou vzdálenost vzorku od zdroje provádět měření rozměrů s přesností na desetiny milimetru. Tento systém je unikátní u Hasičského záchranného sboru a nadále posouvá hranice možností fyzikálně technických zkoumání.

References / Literatúra

- [1] Halliday, D., Walker, J., Resnick. R. FYZIKA 1,2 VUTIUM. 2013. ISBN 978-80-214-4123-1
- [2] Act no 18/1997 Moderate use of nuclear energy and ionizing radiation
- [3] Nejtková, M.: Fire technical expertise, ECUD 5319006138, GFRS, PPI, 2019

Use of Digital Spatial Deformation Analysis for Investigation of Causes of Fires and Explosions

Využití prostorové digitální analýzy deformace pro účely vyšetřování příčin požárů a výbuchů

Miroslava Nejtková^{1,*}, Zdeněk Marek²

^{1,*} Technical university of Ostrava, Faculty of safety engineering, Lumírova 630/13, Ostrava - Výškovice, 700 30 Czech republic; miroslava.nejtkova@ioolb.izscr.cz

² Police Academy of the Czech Republic in Prague, Lhotecká 559/7, P. O. Box 54, 143 01 Praha 4, Czech republic; marek@polac.cz

* Corresponding author: miroslava.nejtkova@ioolb.izscr.cz

Short report

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

Abstract

The Fire Rescue Service of the Czech Republic investigates the causes of fires and explosions. During these investigations, it determines the possible causes of the fire or explosion, including the circumstances affecting the spreading and consequences of the given fire. It also identifies the locality, site and time at which the fire or explosion started and decides whether any violations of legal regulations occurred. The results and conclusions of fire cause investigations are stated in expert opinions that serve for further proceedings. For the purposes of this article, two real cases of explosions with subsequent fires were used. One occurred at a family home and the second at a manufacturing facility. The fire cause investigations included an examination of the site of the incident and subsequent documentation and digitalization of the fire site.

Keywords: 3D digitalization; 3D model; analysis deformation; explosion; fire investigation; laser scanner

1 Introduction

Expert opinions concerning fires also include detailed graphic documentation, and topographic documentation is also developed. Topographic documentation includes sketches made at the inspection site and site plans created by hand or using various drawing programs. Special types of graphic documentation include the creation and presentation of spherical images and 3D digitalization of the inspection site.

Spatial digitalization is a process during which the visual aspects of the documented site or building are captured in digital form. 3D digitalization also records spatial information,

1 Úvod

Do odborného vyjádření k požáru se také zpracovává detailní obrazová dokumentace, zároveň se vytváří takzvaná topografická dokumentace. Spadají pod ní náčrtky pořízené na místě ohledání a plánky vytvořené klasickým způsobem nebo za pomoci různých kreslicích programů. Do zvláštních druhů obrazové dokumentace patří oblast vytváření a prezentace sférických snímků a metoda nazývaná 3D digitalizace místa ohledání.

Prostorová digitalizace je proces, v rámci kterého se snímá do digitální podoby vizuální stránka dokumentovaného místa či budovy. Při 3D digitalizaci se zároveň zaznamenávají

i.e. the dimensions of the building and distances between objects and particular buildings in the surrounding area. This information always corresponds to the current conditions as at the date of the spatial digitalization. Scanning is a digitalization process during which the visual aspects of an object are translated into virtual numerical form. The result of 3D spatial scanning is a point cloud, where the location of every point in relation to the scanned position (the scanner's focal point) is known. The number of points depends on the scanning angle and selected resolution. A complete 3D image cannot be created from a single scan taken from one position because only part of the space or the buildings is visible from the focus point and other parts are concealed. Therefore, buildings are scanned from multiple locations, i.e. from different angles and/or elevations. [3]

Examination of a site where an explosion with a subsequent fire has taken place differs from other examinations due to the extent of damage and often also the site and complexity of the examination. Examination, documentation and investigation of the effects of an explosion require expertise and experience. The site of the incident, the site examination and documentation are the most important, valuable and irreplaceable sources of information during clarification of the incident. As a rule they serve as the starting points and the location of clues and other court evidence.

The quantity and quality of information depends directly on the examination and scope of collection of criminal clues and knowledge about the course of the explosion from the incident site. Generally, this is primary and irreplaceable information that immediately sets the direction for further procedures and clarification. This information is later specified, expanded or refuted based on investigation into other related facts. In contrast to other methods, spatial digitalization enables documentation of a large quantity of necessary information and creation of a quality archive as a tool for further investigation or analysis.

After the work at the incident site and collection of spatial data, basic registration and rough cleaning of the 3D data (the point cloud) is performed on the digital archive. A copy of the spatial data is always used and the original data are strictly archived in raw form.

prostorové informace, tedy rozměr samotného objektu, ale i vzájemné vzdálenosti mezi předměty a zájmovými objekty v okolí. Získané informace vždy odpovídají aktuálnímu stavu k datu prostorové digitalizace. Skenování je proces digitalizace, při kterém se převádí vizuální stránka předmětu do numerické virtuální podoby. Výsledkem 3D prostorového skenování je mračno bodů, kdy pro každý bod je známá jeho poloha vůči skenované pozici (poloze ohniska skeneru). Počet bodů závisí na úhlu snímání a na nastaveném rozlišení. Jeden sken z jedné pozice nepostačuje pro úplné 3D zobrazení, neboť z ohniska je viditelná pouze část prostoru či objektů a jiná část je v zákrytu. Z tohoto důvodu se skenují objekty z více míst, tedy z různých úhlů, případně výšek. [3]

Ohledání místa výbuchu s následným požárem je specifické svým rozsahem škod a často i plochou a složitostí ohledání. Ohledání, dokumentace a zkoumání účinků výbuchu vyžaduje jak znalosti, tak zkušenosti. Místo činu, jeho ohledání a dokumentace jsou nejdůležitější a nejcennější nezastupitelné zdroje informací o objasňování události. Jsou zpravidla výchozím bodem a nalezištěm stop a jiných soudních důkazů.

Množství a kvalita informací přímo závisí na průběhu ohledání a rozsahu sběru kriminalistických stop a poznatků z místa činu o průběhu děje výbuchu. Jedná se zpravidla o prvotní a nenahraditelné informace, které bezprostředně udávají směr dalšího postupu a objasňování. Později jsou tyto informace zpřesňovány, rozšiřovány či vylučovány na základě vyšetřování dalších souvisejících skutečností. Metodou prostorové digitalizace je oproti jiným metodám zdokumentováno velké množství potřebných informací a vytvořen kvalitní archiv, podklad pro další vyšetřování či analýzu.

Po práci na místě činu a sběru prostorových dat se na vzniklém digitálním archivu dat provede základní registrace a hrubé čištění 3D dat (takzvaného mračna bodů). Platí zásada, že se vždy pracuje s kopií prostorových dat a původní data jsou striktně archivována v nezměněné podobě.

Po základní přípravě dat se tato data exportují do virtuálních prohlídek a přikládají se ke spisu o požáru. Pokud to okolnosti vyžadují, přistupuje se k zpracování dat metodou

After basic data processing, the data are exported to virtual inspections and attached to the fire investigation file. If required by the circumstances, the data are processed using spatial modelling, hereinafter referred to as “3D CAD modelling”.

When creating a spatial model, either a BIM CAD model or the basic, simplified CAD model can be used.

2 Material and Method

In the two cases described above, simplified modelling was used and only the exterior walls and one internal wall of the family home and the load-bearing internal wall of the manufacturing facility were modelled.

In these specific cases, only the spatial data obtained at the sites of fire were used for 3D modelling. Thus, no construction drawings or other additional resources were used. The resulting CAD model uses coordinates and dimensions from the 3D point data. We focused mainly on the damaged part of the wall, which suffered substantial damage when compared to its original state.

The first step was taking a 2D cross-section of the wall in its current state. In the destroyed part, the contours were projected to the original, now only a virtual point, by extending the lines. The direction of the lines was determined from the existing corners and parts of the original masonry. Using the scanned window openings, it was possible to reconstruct the width of the exterior walls. Using the “extend” CAD function, a 2D cross-section was obtained by extending the scanned 3D point cloud along the z-coordinate. In this way, the basic 3D reconstruction of the building was obtained.

The next step consisted in visual verification of the alignment of the newly created simplified CAD model against the scanned 3D data. We also verified the number and size of construction elements. Because the CAD modelling used the point cloud directly, the verification was only a formal exercise as the CAD model created during the modelling inherited all of the properties (dimensions and location) from the point cloud.

prostorového modelování dále nazývanou 3D CAD modelování.“

Při tvorbě prostorového modelu je možné volit mezi variantou tzv. BIM CAD modelu nebo použitím základního, zjednodušeného CAD modelu.

2 Materiál a metody

Ve výše zmiňovaných dvou případech bylo přistoupeno ke zjednodušenému modelování, a to pouze ve smyslu modelování obvodových stěn a jedné vnitřní příčky rodinného domu a nosné vnitřní stěny výrobního objektu.

Při 3D modelování se v těchto konkrétních případech vycházelo pouze z prostorových dat získaných na požářištích. Tedy nebyly použity žádné stavební výkresy ani jiné doplňující zdroje. Vzniklý CAD model tedy přebírá souřadnice a rozměry z 3D bodových dat. Hlavní zájem byl věnován poničené části stěny, která je oproti původnímu stavu značně destruována.

Prvním krokem bylo provedení 2D řezu skutečného stavu. V destruované části byl proveden průmět obrysů do původního, nyní virtuálního bodu, protažením čar. Směr čar byl získán ze stávajících rohů a z částí původního zdiva. Díky naskenovaným okenním otvorům bylo možné zrekonstruovat šířku obvodových zdí. Následný 2D čárový řez byl CAD funkcí „vysunutí“ vytažen v zetové souřadnici dle získaného 3D mračna bodů na pozadí. Tímto způsobem byla provedena základní 3D rekonstrukce objektu.

Dalším krokem bylo vizuální ověření zarovnání nově vytvořeného zjednodušeného CAD modelu s naskenovanými 3D daty. Ověřili jsme také počet a velikost konstrukčních prvků. Protože modelování CAD přímo využívalo cloud bodů, ověření bylo pouze formálním cvičením, protože CAD model vytvořený během modelování zdědil všechny vlastnosti (rozměry a umístění) z cloudu bodů.

3 Výsledky a diskusia

Krok vizuální kontroly neodhalil výrazné problémy na CAD datech, modelování bylo dostatečné.

Následnou komparací CAD zjednodušeného modelu – původní stav a bodového mračna – stav po výbuchu, bylo vytvořeno barevné schéma odchylek prezentované na obrázku č. 2.

Through a subsequent comparison of the CAD simplified model of the original state and the point cloud showing the state after the explosion, a colour-coded image capturing deviations was developed and is presented in Figure 2. The comparison was performed by subtracting the coordinates of the point cloud points from the virtual points lying at the foot of the CAD model perpendicular line. Most the point cloud points were subtracted this way. The resulting colour-coded image thus represents the magnitude of deviations – the distance of a given point after the explosion from the virtual point at the foot of the perpendicular line. Selected limits of the colour range, i.e. the measuring range, are $\pm 1,000$ mm. For the green area, i.e. the control area, limits of ± 50 mm were chosen to accommodate unevenness commonly found in the exterior masonry.

Figure 2 shows the green area, which represents the area where the point cloud coordinates and the CAD model coordinates are in alignment within the given tolerance limit. Yellow to red identifies areas with distinct deformation. Detailed information about the size of a given deviation can be obtained by referring to the colour scale, where the size of the deviation corresponds to a particular shade of colour. In this way, a deformation zone map was created.

Komparace byla provedena metodou vzájemného odečítání souřadnic bodu z bodového mračna a virtuálního bodu ležícího na patě kolmice CAD modelu. Takto byla většina bodů bodového mračna. Výsledné barevné schéma tedy reprezentuje velikost odchylek – vzdálenost bodu po výbuchu od virtuálního bodu na patě kolmice. Barevný rozsah, měřicí škála, byla zvolena v rozsahu $\pm 1\,000$ mm. Zelená oblast – kontrolní byla zvolena v rozsahu ± 50 mm z důvodu běžné křivosti obvodového zdiva.

Na obrázku č. 2 je patrná zelená oblast, která v dané toleranci prezentuje shodnost bodového mračna a CAD modelu. V barvách žluté až červené jsou zřetelné oblasti vzniklé deformace. Pro detailní rozměr odchylky je možné nalézt na barevné škále s hodnotami korespondujícími s daným odstínem barvy. Tímto způsobem vznikla mapa zón deformací.

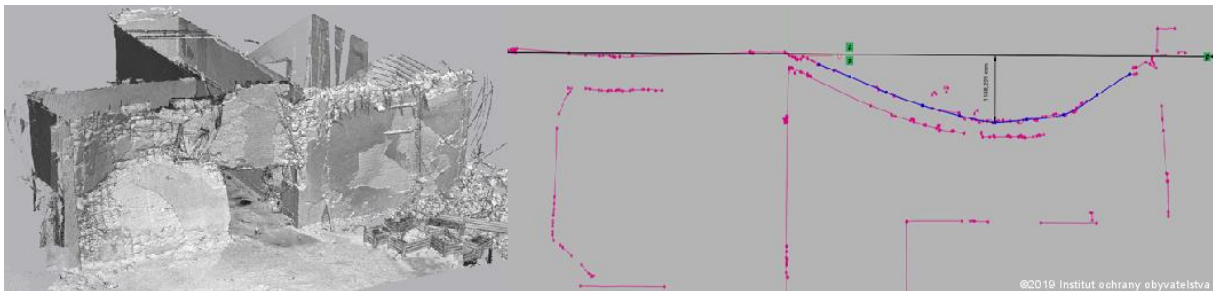


Figure 1. Deformation range – 2D measurements

Obrázek1. Rozsah deformací – 2D měření

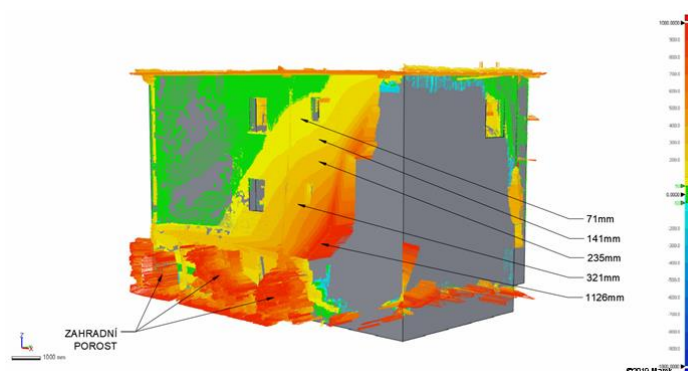


Figure 2. Range of zone 3D deformations
Obrázek 2. Rozsah zónových 3D deformací

Conclusion

The selected method of 3D real data processing is universal. It can also be used in other cases of deformation or deformation magnitude measurements, for example to determine the penetrative power of military artillery ammunition. Other outputs, such as calculations of volume deformation or material loss after an explosion, documentation and calculation of the impact zone size, or calculation of the size and extent of the impact crater, can also be obtained.

The method will also enable validation of data from spatial simulations of pressure wave effects in the ANSYS simulation environment in future research projects.

Závěr

Zvolená metoda zpracování 3D reálných dat je univerzální. Je možné ji využít i jiných případech měření deformací či velikosti deformace, například při zjišťování průraznosti armádního dělostřeleckého střeliva. Umožňuje také další výstupy včetně objemového výpočtu deformací, či úbytku materiálu po výbuchu, dokumentaci a výpočtech rozsahu dopadové zóny či při výpočtech velikosti a rozsahu dopadového kráteru.

Metoda také umožní v budoucích výzkumných projektech validovat data z prostorové simulace působení tlakové vlny v simulačním prostředí ANSYS.

References / Literatúra

- [1] Statute n. 133/1985 Sb., about fire safety, as amended by current law In: The collection of laws of the Czech Republic. (in Czech)
- [2] Decree n. 246/2001 Sb., about settings fire safety conditions and state supervision (Fire prevention decree), as amended by current law In: The collection of laws of the Czech Republic. (in Czech)
- [3] Nejtková, M.: Use of 3D laser scanning system for using during fire investigation. In: Fire Protection, Safety and Security 2017. Zvolen. 2017, p. 152-160 ISBN 978-80-228-2957-1

Testing the Efficiency of Flame Retardant Treated Upholstery PUR Foams Using the Progressive Analytical Methods

Testovanie účinnosti retardačne ošetrených čalúnnických PUR pien s využitím progresívnych analytických metód

Emília Orémusová^{*1}, Andrea Majlingová¹, Danica Kačíková¹, Martina Hudáková², Katarína Dritomská², Qiang Xu³ and Cong Jin⁴

¹ Department of Fire Protection, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, T.G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovakia, e-mail: oremusova@tuzvo.sk; majlingova@tuzvo.sk; kacikova@tuzvo.sk

² Fire and Research Institute of the Ministry of Interior of the Slovak Republic, Rožňavská 11, 831 04 Bratislava, Slovakia, e-mail: martina.hudakova@minv.sk; katarina.dritomska@minv.sk

³ School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 200 Xiao Ling Wei, 210014 Nanjing, P.R. China, e-mail: xuqiang@njust.edu.cn

⁴ School of Computer of Computer Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 200 Xiao Ling Wei, 210014 Nanjing, P.R. China, e-mail: jincong603@163.com

* Corresponding author: oremusova@tuzvo.sk

Original scientific paper

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

Abstract

To test the fire and thermal properties of PUR foams several standardized and progressive analytical methods are deployed. In this paper, there are introduced the methods, procedures and results used to determine the thermal properties of selected types of flame retardant treated and untreated upholstery foams. To study the fire and thermal properties of PUR foams, we used the thermal analysis methods – thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC), according to STN EN ISO 11358, STN EN ISO 11357-1 and cone calorimetry method according to ISO 5660. According to the thermal analyses and cone calorimetry results, we can state that the most fire hazardous seems to be the non-treated foam V 4010, followed by N 5063, VF 6020, KF 5560 and DEFLAMO KF 4545.

Keywords: Cone calorimetry; Differential scanning calorimetry; PUR foam; Thermal analysis

1 Introduction

Combustible insulation materials, such as the commonly used wood and wood-based materials, foams of polyurethane (PU/PUR), polystyrene (PS) and polyisocyanurate (PIR); and constitutes represent potential fire hazards for life and health of residents. Their flammability and fire risk have drawn increasing attention from both scientific and industrial communities. For

1 Úvod

Horľavé izolačné materiály, ako napríklad bežne používané drevo a materiály na báze dreva, peny z polyuretánu (PU / PUR), polystyrénu (PS) a polyizokyanurátu (PIR); a predstavujú potenciálne nebezpečenstvo požiaru a ohrozenia života a zdravia obyvateľov. Ich horľavosť a riziko požiaru pútajú čoraz väčšiu pozornosť vedeckých aj priemyselných komunit. Pokiaľ ide o požiare v stavbách, posteľná bielizeň a čalúnený

the residence fire, bedding and upholstered furniture are the first item ignited in roughly 19% of fatal fires [1]. In a white paper launched at the EU parliament in 2014, entitled “Europe is playing with fire”, Fire Safe Europe called on the European Commission to act to improve fire safety in buildings [2].

Recent trends in flame retardancy of polyurethane foams (PUR) and, in general of polymers, have been deeply influenced by regulation requirements and by the concept of “sustainable development” which implies that the fire retardants should present a low impact on human health and environment during the whole life cycle of the polymer; it concerns then also the toxicity and the density of smoke developed during burning of the materials. Therefore, the reduction of the amounts of brominated compounds used in flame retardancy formulations is one of the main aims of the research in this field, although this reduction is not very easy because of their very high effectiveness [3].

To test the fire and thermal properties of PUR foams several standardized and progressive analytical methods are deployed. In this paper, there are introduced the methods, procedures and results used to determine the thermal properties of selected types of flame retardant treated and untreated upholstery foams. To determine the thermal properties of the PUR foams the TG/DTG, DSC and CC calorimetry analyses were provided.

2 Material and Methods

The objective of the experiment was to study the differences in fire and thermal properties of selected retardant treated and untreated upholstery PUR foams and to assess the fire risk based on the thermal analysis and cone calorimetry results.

Among the PUR foams tested belonged soft foam types KF 5560 (PUR1), DEFLAMO KF 4545 (PUR 2) - with reduced flammability, high-elastic V 4010 (PUR3), high-elastic VF 6020 (PUR4) with reduced flammability and standard N 5063 (PUR5).

To study the fire and thermal properties of PUR foams, we used the thermal analysis methods – thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC), according to STN EN ISO 11358 [4] and STN EN ISO analyses were provided.

nábytok sú prvými položkami zapálenými pri zhruba 19% smrteľných požiarov [1]. V Bielej knihe publikovanej v parlamente EÚ v roku 2014 s názvom „Európa sa hrá s ohňom“ vyzvala spoločnosť Fire Safe Europe Európsku Komisiu, aby prijala opatrenia na zlepšenie požiarnej bezpečnosti v budovách [2].

Najnovšie trendy v oblasti retardácie horenia polyuretánových pien (PUR) a vo všeobecnosti polymérov boli hlboko ovplyvnené regulačnými požiadavkami a konceptom „trvalo udržateľného rozvoja“, ktorý znamená, že retardéry horenia by mali mať malý vplyv na ľudské zdravie a životné prostredie počas celého životného cyklu polyméru; týka sa to tiež toxicity a hustoty dymu vznikajúceho pri horení materiálov. Z tohto dôvodu je zníženie množstva brómovaných zlúčenín použitých vo látkach spomaľujúcich horenie jedným z hlavných cieľov výskumu v tejto oblasti, hoci toto zníženie nie je veľmi jednoduché dosiahnuť z dôvodu ich veľmi vysokej účinnosti [3].

Na testovanie požiarnej a termických vlastností PUR pien sa používa niekoľko štandardizovaných a progresívnych analytických metód. V tomto článku sú predstavené metódy, postupy a výsledky použité na určenie termických vlastností vybraných typov penových - retardérom horenia upravených a neupravených čalúnnických materiálov. Na stanovenie termických vlastností PUR pien boli aplikované vybrané kalorimetrické analýzy TG/DTG, DSC a CC.

2 Materiál a Metódy

Cieľom experimentu bolo študovať rozdiely v požiarnej a termických vlastnostiach vybraných retardérom horenia ošetrovaných a neošetrovaných čalúnnických PUR pien a vyhodnotiť požiarne riziko na základe výsledkov termickej analýzy a výsledkov z kónického kalorimetra.

Medzi testované PUR peny patrili typy mäkkej peny KF 5560 (PUR1), DEFLAMO KF 4545 (PUR 2) - so zníženou horľavosťou, vysokoelastická V 4010 (PUR3), vysokoelastická VF 6020 (PUR4) so zníženou horľavosťou a štandardná N 5063 (PUR5).

Na štúdium požiarnej a termických vlastností PUR pien sme použili metódy termickej analýzy - termogravimetria (TG/DTG) a diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (DSC), podľa STN EN ISO 11358 [4] a STN EN ISO 11357-1 [5],

3 Results and discussion

Applying the thermogravimetric method (TG/DTG), we have obtained important data on the course of thermal degradation of each sample tested. The resulting values for the PUR foams are introduced in Table 1.

a metóda kónického kalorimetra podľa ISO 5660 [6].

3 Výsledky a diskusia

Použitím termogravimetrickej metódy (TG/DTG) sme získali dôležité údaje o priebehu termickej degradácie každej testovanej vzorky. Výsledné hodnoty pre PUR peny sú uvedené v tabuľke 1.

Table 1. Summarized thermogravimetry analyses results

Tabuľka 1. Sumarizované výsledky termických analýz

Sample /Vzorka	T_I (°C)	T_{MAX} (°C)	T_F (°C)	$T_F - T_I$ (°C)	CR C600 (%)
PUR1	100	323	671	571	1.14
PUR2	110	304	620	510	0.30
PUR3	133	323	694	561	0.46
PUR4	119	334	570	451	0.35
PUR5	100	272	694	594	0.25
Average /Priemer	112 ± 14	311 ± 24	650 ± 54	537 ± 57	0.50 ± 0.37

* Note/Poznámka: T_I – initial temperature/počiatková teplota; T_{MAX} – temperature at which mass loss peak was achieved/teplota, pri ktorej bol zaznamenaný najvyšší úbytok hmoty; T_F – final temperature/konečná teplota; CR – carbon residue/uhlíkový zvyšok.

According to the results achieved, we can state that the initial thermal degradation process was initiated at temperature of 113 °C. At this temperature, the TG curves begin to point out a slight mass loss. The maximum mass loss occurred in the second stage of thermal degradation process, except the PUR4 and PUR5 samples. In the case of PUR 4 sample, it was found in the third stage and in the case of PUR5 sample already in the first stage of thermal degradation process. The temperatures at which the maximum mass loss was achieved were close or within the temperature range of 304 – 334 °C, except the PUR5 sample, where the maximum mass loss was achieved at temperature of 272 °C.

In the DSC analysis of the PUR foams samples, we obtained quantitative results on the course of their thermal degradation process. Those results, i.e. comparison of initial and final temperatures, enthalpy change values, and the amount of heat released values are introduced in Table 2.

Na základe dosiahnutých výsledkov môžeme konštatovať, že proces termickej degradácie bol započatý pri teplote 113 °C. Pri tejto teplote krivky TG začínajú poukazovať na mierny úbytok hmotnosti. Maximálny úbytok hmotnosti nastal v druhej fáze procesu termickej degradácie, s výnimkou vzoriek PUR4 a PUR5. V prípade vzorky PUR 4 sa zistil v tretej etape a v prípade vzorky PUR5 už v prvej etape procesu termickej degradácie. Teploty, pri ktorých sa dosiahol maximálny úbytok hmotnosti, boli blízko alebo v teplotnom rozmedzí 304 - 334 °C, s výnimkou vzorky PUR5, kde sa maximálny úbytok na hmotnosti bol dosiahnutý pri teplote 272 °C.

Z DSC analýzy vzoriek PUR pien sme získali kvantitatívne výsledky v priebehu procesu ich termickej degradácie. Tieto výsledky, t. j. porovnanie počiatkovej a konečnej teploty, hodnoty zmeny entalpie a hodnoty uvoľneného tepla, sú uvedené v tabuľke 2.

Table 2. Summarized DSC analyses results

Tabuľka 2. Sumarizované výsledky DSC analýz

Sample /Vzorka	T_I (°C)	T_F (°C)	T_{MAX} (°C)	Heat released /Uvoľnené teplo (J·g ⁻¹)	Enthalpy change peak/Najvyššia hodnota zmeny entalpie 1 (J·g ⁻¹)	Enthalpy change peak/Najvyššia hodnota zmeny entalpie 2 (J·g ⁻¹)
PUR1	254	595	349	6,515	3,315	3,199
PUR2	259	595	592	6,538	3,179	3,359
PUR3	243	595	343	5,696	3,878	1,818
PUR4	214	595	380	7,393	4,070	3,323
PUR5	244	595	322	7,299	4,200	3,099
Average /Priemer	243 ± 17	595	397 ± 110	6,688 ± 691	3,728 ± 457	2,860 ± 700

From the results is clear that the initial temperatures of the samples were comparable. The PUR1 and PUR2 samples showed the existence of a retardation treatment because the samples had a higher initial temperature. The reason of only one value of final temperatures for all samples was the fact that thermal degradation process was not completed since the maximum temperature of the measuring apparatus was reached during the testing. The DEFLAMO retardant treated (PUR2 sample) released the highest amount of heat at temperature of nearly 600 °C. The lowest amount of heat was released by the PUR3 sample.

From the cone calorimetry we obtained the information on ignition time, peak heat release rate, peak heat release rate time, the effective combustion heat (EHC) and the total heat released (THR). All the PUR foam samples were ignited at lower incident heat fluxes. All of them showed two-stage course of thermal degradation process, which was also described by Pitts (2014) [7], Ezinwa et al. [8], Lefebvre et al. [9] and Xu et al. [10]. The summarized cone calorimetry results are introduced in Table 3.

Z výsledkov je zrejme, že počiatočné teploty vzoriek boli porovnateľné. Vzorky PUR1 a PUR2 preukázali existenciu retardačnej úpravy, pretože vzorky mali vyššiu počiatočnú teplotu. Dôvodom iba jednej hodnoty konečných teplôt pre všetky vzorky bola skutočnosť, že proces tepelnej degradácie nebol dokončený, pretože maximálna teplota meracieho prístroja bola dosiahnutá počas skúšky.

Retardérom horenia upravená vzorka DEFLAMO (vzorka PUR2) uvoľňovala najvyššie množstvo tepla pri teplote takmer 600 °C. Najnižšie množstvo tepla bolo uvoľnené zo vzorky PUR3.

Z výsledkov kónického kalorimetra sme získali informácie o čase vznietenia, maximálnej rýchlosti uvoľňovania tepla, maximálnej dobe uvoľnenia tepla, účinnom spaľovacom teple (EHC) a celkovom uvoľnenom teple (THR). Všetky vzorky PUR peny boli zapálené pri nižších zápalných tepelných tokoch. Všetky vykazovali dvojstupňový priebeh procesu termickej degradácie, ktorý opísali aj Pitts (2014) [7], Ezinwa a kol. [8], Lefebvre a kol. [9] a Xu a kol. [10]. Sumarizované výsledky kónickej kalorimetrie sú uvedené v tabuľke 3.

Table 3. Summarized cone calorimetry results**Tabuľka 3.** Sumarizované výsledky kónickej kalorimetrie

Sample /Vzorka	Weight /Hmotnosť (g)	Time/Čas (s)	EHC (MJ·kg ⁻¹)	Peak /Najvyššia hodnota HRR (kW·m ⁻²)	Peak HRR time /Čas dosiahnu- tia najvyššej hodnoty HRR	THR (MJ·m ⁻²)
PUR1	8.00	20-37	28.50	390.01	165	24.10
PUR2	15.50	5-57	24.50	363.90	270	39.79
PUR3	14.70	4-163	28.60	683.07	130	51.13
PUR4	11.00	19-176	25.50	417.29	140.00	32.80
PUR5	7.90	5-123	31.90	417.49	105.00	27.02
Average /Priemer	11.42 ± 3.59	–	27.80 ± 2.92	454.35 ± 129.80	162.00 ± 64.10	35.00 ± 3.59

According to data introduced in Table 3, we can state that the longest time to ignition showed the samples PUR1 and PUR4. Both were treated by flame retardant. We expected similar behaviour by sample PUR2, which was also treated with flame retardant but it had comparable time to ignition values like the non-treated PUR foam samples. The maximum value of HRR was recorded by the PUR 5 sample, representing the normal type of PUR foam without any flame-retardant treatment. The lowest value of HRR was recorded by PUR2 sample, which also reached its HRR peak latest (after 270 s).

From the THR point of view, we can state that the maximum amount of heat released the PUR3 (V 4010) sample.

4 Conclusions

According to the thermal analyses and cone calorimetry (time to ignition, HRR peak and THR) results, we can state that the most fire hazardous seems to be the non-treated PUR foam PUR3 (V 4010), followed by PUR5 (N 5063), PUR4 (VF 6020), PUR1 (KF 5560) and PUR2 (DEFLAMO KF 4545).

Acknowledgments

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency, based on the Agreements no. APVV-17-0005 (50%) and APVV SK-CN-2017-0018 (50%).

Podľa údajov uvedených v tabuľke 3 môžeme konštatovať, že najdlhší čas do zapálenia preukázali vzorky PUR1 a PUR4. Obe boli upravené retardérom horenia. Podobné správanie sme očakávali i v prípade vzorky PUR2, ktorá bola tiež upravená retardérom horenia, ale táto mala porovnateľné hodnoty času do zapálenia so vzorkami retardérom horenia neuravenej PUR peny. Maximálna hodnota HRR bola zaznamenaná pri vzorke PUR 5, ktorá predstavuje normálny typ PUR peny bez akejkoľvek úpravy retardérom horenia. Najnižšia hodnota HRR bola zaznamenaná pri vzorke PUR2, ktorá tiež dosiahla najvyššiu hodnotu HRR najneskôr (po 270 s). Z hľadiska THR môžeme konštatovať, že maximálne množstvo tepla uvoľňovala vzorka PUR3 (V 4010).

4 Záver

Vychádzajúc z výsledkov termickej analýzy a kónickej kalorimetrie (čas do zapálenia, najvyššia hodnota HRR a THR) môžeme konštatovať, že najviac nebezpečnou z hľadiska vzniku požiaru sa zdá byť retardérom horenia neupravená vzorka PUR3 peny PUR3 (V 4010), nasledovaná PUR5 (N 5063), PUR4 (VF 6020), PUR1 (KF 5560) a PUR2 pena (DEFLAMO KF 4545).

Podakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy

č. APVV-17-0005 (50 %) a APVV SK-CN-2017-0018 (50%).

References / Literatúra

- [1] Pitts, WM.: Applied heat flux distribution and time response effects on cone calorimeter characterization of a commercial flexible polyurethane foam, *Fire Technol.*, 2014, 50, pp. 635-672.
- [2] Fire Safe Europe-White paper, 2014. Available online: www.firesafeeurope.eu.
- [3] Modesti, M., Lorenzetti, A.: Recent trends in flame retardancy of polyurethane foams, *Flame Retardants: Functions, Properties and Safety*, 2010, pp. 185-218.
- [4] STN EN ISO 11358-1: 2015. *Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers - Part 1: General principles (ISO 11358-1:2014)*
- [5] STN EN ISO 11357-1: 2017. *Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 1: General principles (ISO 11357-1:2016)*.
- [6] ISO 5660-1:2015 *Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)*
- [7] Pitts, WM.: Applied heat flux distribution and time response effects on cone calorimeter characterization of a commercial flexible polyurethane foam, *Fire Technol.*, 2014, 50, pp. 633-634.
- [8] Ezinwa, JU., Robson, LD., Obach, MR. et al.: Evaluating models for predicting full-scale fire behavior of polyurethane foam using cone calorimeter data. *Fire Teechnol.*, 2014, 50, pp. 693-719.
- [9] Lefebvre, J., Bastin, B., Le Bras, M. et al.: Flame spread of flexible polyurethane foam: comprehensive study, *Polym. Test.*, 2004, 23, pp. 281-290.
- [10] Xu, Q., Jin, C., Majlingova, A. et al.: Evaluate the flammability of a PU foam with double-scale analysis, *J Therm Anal Calorim.*, 2019, 135(6), pp. 3329-3337.

Effect of Fire-retardant Treatment on Flammability of Scots Pine Wood (*Pinus sylvestris L.*)

Vplyv retardačnej úpravy na horľavosť dreva Borovice lesnej (*Pinus sylvestris L.*)

Emília Orémusová^{1,*}, Matúš Tutaj², Katarína Dritomská³

^{1,2} Department of Fire Protection, Technical University in Zvolen, Faculty of Wood Sciences and Technology, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovak Republic; emilia.oremusova@tuzvo.sk

³ Fire and Research Institute of the Ministry of Interior of the Slovak Republic, Rožňavská 11, 831 04 Bratislava, Slovak Republic; katarina.dritomska@minv.sk

* Corresponding author: emilia.oremusova@tuzvo.sk

Original scientific paper

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

Abstract

The flammability of wood was assessed based on fire performance characteristics: the gross calorific value (GCV) and limiting oxygen index (LOI). Those parameters were also studied in the framework of this paper. The Scots pine wood test specimens with dimensions of 120 x 10 x 10 mm were used for LOI determination and specimens with dimensions of 15 x 10 x 10 mm for GCV determination. There was also studied the effect of fire-retardant treatment which was done by the foaming fire retardant based on phosphates (ammonium polyphosphate) applied as two-layer coating or as 24-hour impregnation. Higher gross calorific values were measured for specimens without any fire retardant treatment – $22\,298 \pm 131$ J/g; the coating resulted in decreased value of GCV to $22\,048 \pm 242$ J/g (by 1.12 %), and the impregnation caused decreasing in the GCV to $21\,679 \pm 104$ J/g (by 2.78 %) if compared to the non-treated specimens. However, the fire-retardant treatment was influenced more by the limiting oxygen index than by the gross calorific value.

Keywords: Scots pine, fire retardant, gross calorific value, limiting oxygen index

1 Introduction

Wood is one of the most important natural materials that is constantly used in many areas of today's modern world. Its important position is due to a number of its positive qualities. Thanks to its excellent material properties and desirable effect on the environment, wood is widely used in construction and furniture production [1]. However, its significant negative property is flammability.

A possibility how to suppress this negativum is to modify wood by fire retardant treatment. Flame retardants reduce the flammability of materials by physical or chemical ways, most

1 Úvod

Drevo je jedným z najdôležitejších prírodných materiálov, ktorý neustále nachádza uplatnenie v mnohých oblastiach aj dnešného moderného sveta. Za svoje významné postavenie vďaka celému radu pozitívnych vlastností. Vďaka svojim vynikajúcim materiálovým vlastnostiam a žiaducim účinkom na životné prostredie sa drevo vo veľkej miere uplatňuje v stavebníctve a pri výrobe nábytku [1]. K jeho výrazným negatívam však patrí horľavosť. Výrobky z dreva zvyšujú nebezpečenstvo požiaru.

often by a combination of them [2, 3]. There are three ways how to reduce wood flammability: the surface coatings, impregnation, and lamination [4].

The paper deals with the effect of fire retardant treatment on flammability of wood. The economically important pine wood (*Pinus sylvestris* L.) was chosen for the experiments. The wood density was 654 kg/m^3 (the density in absolute dry state).

The flammability of wood was assessed based on fire performance characteristics: the gross calorific value (GCV) and limiting oxygen index (LOI) according to the STN ISO 1928 [5] and STN EN ISO 4589-2 [6] standards.

2 Material and Methods

The tested wood was cut into test specimens; the specimens with dimensions of $120 \times 10 \times 10$ mm were used for LOI determination and specimens with dimensions of $15 \times 10 \times 10$ mm for GCV determination. The gross calorific value was determined by three measurements. For determination of the limiting oxygen index, at least 15 samples were required. In the LOI determination, the longitudinal section and cross section of the samples were distinguished.

Fire retardant treatment was done by the foaming fire retardant based on phosphates (ammonium polyphosphate) applied as two-layer coating or as 24-hour impregnation. Gross calorific value was determined for the specimens dried into the moisture content of 0 %, limiting oxygen index was determined at the actual moisture content of the pine specimens of 8.69 %.

Due to fire retardant treatment, the weight of the specimens increased if compared to the untreated specimens: coating – longitudinal section by 5 %, cross section by 12 %; impregnation – longitudinal section by 6 %, cross section by 21 %.

3 Results and Discussion

Gross calorific values are shown in Fig. 1. Higher values were measured for specimens without any fire retardant treatment – $22\,298 \pm 131 \text{ J/g}$; the coating resulted in decreased value of GCV to $22\,048 \pm 242 \text{ J/g}$ (by 1.12 %), and the impregnation caused decreasing in the GCV to $21\,679 \pm 104 \text{ J/g}$ (by 2.78 %) if compared to

Možnosťou ako potlačiť toto negatívum, je drevo modifikovať retardačnou úpravou. Retardéry horenia znižujú horľavosť materiálov fyzikálnou či chemickou cestou, najčastejšie ide o ich kombináciu [2, 3]. Znižovanie horľavosti dreva je možné prakticky tromi postupmi: povrchovými nátermi, impregnáciou, a laminovaním [4].

Príspevok sa zaoberá vplyvom retardačnej úpravy na horľavosť dreva našej hospodárskej významnej dreviny Borovice lesnej (*Pinus sylvestris* L.). Hustota vzoriek bola 654 kg/m^3 (hodnota hustoty stanovená v absolútne suchom stave vzoriek).

Horľavosť bola posudzovaná na základe požiarnych charakteristík spálneho tepla (GCV) a limitného kyslíkového čísla (LOI) stanovených v zmysle noriem STN ISO 1928 [5] a STN EN ISO 4589-2 [6].

2 Materiál a metódy

Vzorky dreva boli narezané na rozmery ($120 \times 10 \times 10$) mm pre stanovenie kyslíkového čísla a ($15 \times 10 \times 10$) mm pre stanovenie spálneho tepla. Spálne teplo jednotlivých typov vzoriek bolo stanovené 3 meraniami, pri kyslíkovom čísle bolo potrebných minimálne 15 vzoriek z každého typu. Pri kyslíkovom čísle sme zároveň rozlišovali pozdĺžny a priečny rez vzoriek.

Retardačná úprava bola realizovaná penotvorným retardačným prípravkom na báze fosfátov, konkrétne polyfosforečnanu amónneho, aplikovaným formou dvojvrstvového náteru a 24 hodinovej impregnácie. Spálne teplo bolo stanovené u vzoriek vysušených do 0 % vlhkosti, kyslíkové číslo bolo stanovené pri referenčnej vlhkosti vzoriek borovice 8,69 %.

Vplyvom modifikácie vzoriek retardačnou úpravou sa ich hmotnosť zvýšila oproti neupraveným vzorkám: náter - pozdĺžny rez o 5 %, priečny rez o 12 %, impregnácia - pozdĺžny rez o 6 %, priečny rez o 21 %.

3 Výsledky a diskusia

Hodnoty GCV sú znázornené na obr. 1. Vyššie hodnoty GCV boli dosiahnuté u vzoriek bez retardačnej úpravy - $22\,298 \pm 131 \text{ J/g}$, náterom sa hodnota znížila o 1,12 % na $22\,048 \pm 242 \text{ J/g}$ a impregnáciou sa hodnota znížila o 2,78 % na $21\,679 \pm 104 \text{ J/g}$ oproti pôvodnej

the non-treated specimens. The difference in the GCV between the two treatments (coating and impregnation) was 1.67 %. Alakangas [7] reports the GCV of 22 360 J/g for Scotch pine.

vzorke. Rozdiel v hodnotách GCV medzi úpravou náterom a impregnáciou predstavoval 1,67 %. Alakangas [7] uvádza hodnotu GCV pre Scotch pine 22 360 J/g.

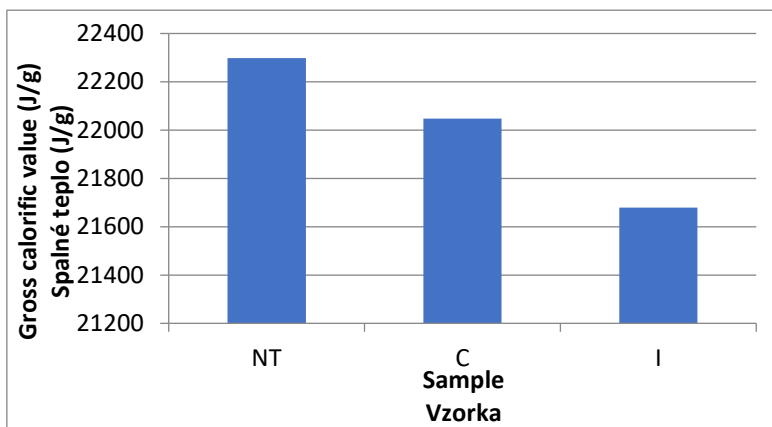


Fig 1. Gross calorific value of pine wood (NT – no treatment, C – coating, I – impregnation)

Obr. 1 Spalné teplo borovicového dreva (NT – bez úpravy, C – povrchová úprava, I – impregnácia)

The fire-retardant treatment affected not only the gross calorific values but also the resistant residue (ash). The ash values were: samples with no treatment – 0.13 %, samples with coating – 0.66 %, impregnated samples – 0.79 %.

Retardačná úprava ovplyvnila nielen hodnoty spálneho tepla, ale aj rezistentného zvyšku (popola). Popol dosiahol nasledujúce hodnoty: vzorky bez úpravy - 0,13 %, náter – 0,66 %, impregnácia – 0,79 %.

The fire-retardant treatment influenced the limiting oxygen index more than the gross calorific value. LOI values are shown in Fig 2.

Väčší vplyv mala retardačná úprava pri požiarnej charakteristike kyslíkového čísla. Hodnoty LOI sú uvedené na obr. 2.

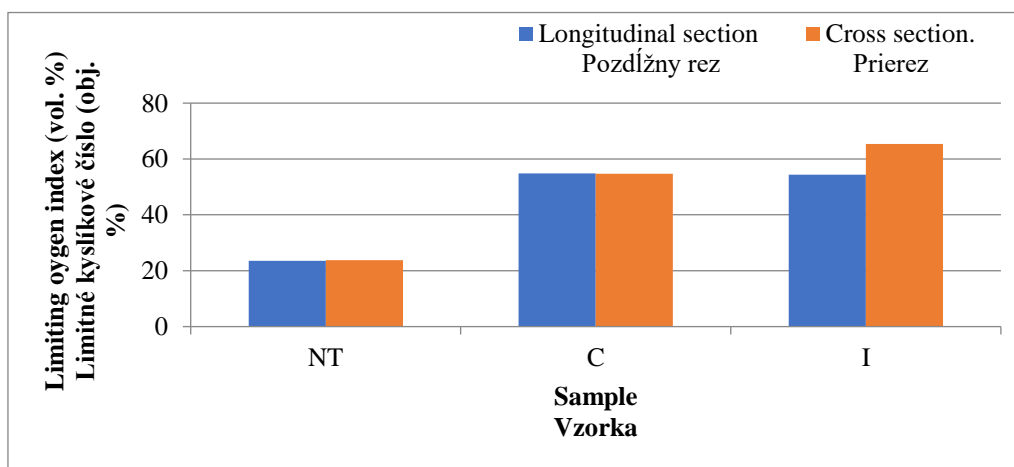


Fig 2. Limiting oxygen index of pine wood

Obr. 2 Limitné kyslíkové číslo borovicového dreva

The fire-retardant treatment caused increasing the LOI several times if compared with the untreated samples. Specimens with no treatment showed the LOI value of 23.6 ± 0.4 vol. % in the longitudinal section and 23.8 ± 0.4 vol. % in the cross section. The coating caused increasing the LOI by 132 % in both sections; the impregnation caused similar increasing the LOI in the longitudinal section. In the impregnation, the effect of the cut direction was more pronounced; in the cross section, the LOI increased by 177 %. Wang et al. [8] determined LOI for Chinese fir for 3 various fire retardants: 50.7 vol. %, 43.5 vol. %, and 55.0 vol. %.

4 Conclusions

The gross calorific value is the highest amount of heat that a material is able to deliver. In terms of fire protection and safety, respectively flammability, it is important that the gross calorific value of materials is as low as possible and the limiting oxygen index as high as possible. The higher is the LOI of a material, the less flammable material it is. The presented results show that the chosen fire-retardant treatment lowered the flammability of pine wood, if evaluated on the base of the gross calorific value and the limiting oxygen index.

Acknowledgments

This work was supported by Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-17-0005 (34%) and project VEGA V-1/0493/18 (33%) and project KEGA K-009TU Z-4/2017 (33%).

References / Literatúra

- [1] Wang X, Liu J, Chai Y: Thermal, mechanical, and moisture absorption properties of wood-TiO₂composites prepared by a sol-gel process. *BioResources*, 2012,7,(1), pp. 893-901.
- [2] Petrová, Š., Soudek, P., Vaněk, T.: Flame retardants, their use and environmental impact. *Chem. Listy*, 2015, 109, pp. 679-686.
- [3] Osvald, A., Osvaldová, L.: Fire retardation of spruce wood. *Technical University in Zvolen, scientific studies*, 2003, p. 61, ISBN 80-228-1274-9.
- [4] Harangózo, J., Obst, E., Hirle, S: Possibilities of using fire retardants. In: *Proceedings of the 13rd International Conference, Bratislava 2013*, ISBN 978-80-89281-90-9.

Retardačná úprava výrazne ovplyvnila výsledky hodnôt LOI, ktoré sa niekoľkonásobne zvýšili oproti vzorkám bez úpravy. Vzorky bez úpravy dosiahli hodnoty LOI v pozdĺžnom reze $23,6 \pm 0,4$ obj. % a v priečnom reze $23,8 \pm 0,4$ obj. %. Náterom sa hodnoty zvýšili o 132 % v oboch rezoch, podobne ako aj impregnáciou v pozdĺžnom reze. Vplyv rezu sa vo väčšej miere prejavil pri impregnácii. V priečnom reze sa impregnáciou zvýšila hodnota LOI až o 177 %. Wang et al. [8] stanovili u čínskej jedle pri 3 rôznych retardačných látkach hodnoty LOI 50,7 obj. %, 43,5 obj. %, 55,0 obj. %.

4 Záver

Spalné teplo predstavuje najvyššiu hodnotu tepla, ktorú je materiál schopný vydať. Z hľadiska protipožiarnej ochrany a bezpečnosti, resp. z pohľadu horľavosti je dôležité, aby hodnoty spalného tepla materiálov boli čo najnižšie a naopak hodnoty limitného kyslíkového čísla čo najvyššie. Čím má materiál vyššiu hodnotu LOI, tým je menej horľavý. Z prezentovaných výsledkov vyplýva, že retardačná úprava vybranou retardačnou látkou, mala vplyv na zníženie horľavosti dreva borovice z hľadiska hodnotenia spalného tepla a limitného kyslíkového čísla.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0005 (34%), ďalej podporovaná projektom VEGA V-1/0493/18 (33%) a projektom KEGA K-009TU Z-4/2017 (33%).

- [5] STN ISO 1928: 2009. Solid mineral fuels. Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value
- [6] STN EN ISO 4589-2: 2017. Plastics. Determination of burning behaviour by oxygen index. Part 2: Ambient temperature test
- [7] Alakangas, E.: Properties of wood fuels used in Finland, Technical Research Centre of Finland, VTT Processes, Project report PRO2/P2030/05 (Project C5SU00800), Jyväskylä 2005, 90 p. + app. 10 p. https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/iee-projects/files/projects/documents/bio-south_wood_fuel_properties.pdf
- [8] Wang F., Liu J., Lv W.: Thermal degradation and fire performance of wood treated with PMUF resin and boron compounds. *Fire and Materials*, 2017, 41, pp. 1051–1057. <https://doi.org/10.1002/fam.2445>

The Impact of Flame Source on the Mass Loss, Flexural Strength and Impact Strength in Spruce Wood Bending

Vplyv plamenného zdroja na úbytok hmotnosti, pevnosť v ohybe a silu rázovej húževnatosti v ohybe smrekového dreva

Anton Osvald^{1,*}

¹ Zvolen, Slovak Republic; anton.osvald@hotmail.com

* Corresponding author: anton.osvald@hotmail.com

Short report

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

Abstract

The paper focuses the impact of flame source effect on the mass loss, flexural strength and impact strength in spruce wood bending. In the experiment also mass loss was measured as the difference of weights before and after the test expressed in percent as an additional evaluation criterion. The results confirm that the radiant heat, as well as the distance, have an influence on the measured parameters. It is possible to conclude that observed values can form a statement regarding the burning and ignition of wood, in our case, particularly, spruce wood. The change in mechanical properties seems to be important information on wood behaviour.

Keywords: smrekové drevo, tepelné zaťaženie, pevnosť v ohybe, rázová húževnatosť v ohybe

1 Introduction

Thermal degradation influences the wood in a complex way; i.e. it causes the alteration of its properties (weight, volume, shape, and colour), as well as the changes of mechanical properties. The aim of the research was to examine the changes of strength in bending and impact strength in bending of spruce wood under the influence of flame heat of P5 source and P10 source outputs.

2 Material and Methods

The position of the sample towards the heat source was constant at 50 mm. The mass loss measured as the difference of weights before and after the test expressed in per cents was an additional evaluation criterion. The results confirm that the radiant heat, as well as the distance, have an influence on the measured parameters.

1 Úvod

Tepelná degradácia komplexne ovplyvňuje drevo, čo spôsobuje zmeny jeho vlastností (hmotnosť, objem, tvar a farba), ako aj zmeny mechanických vlastností. Cieľom výskumu bolo skúmať zmeny pevnosti v ohybe a rázovej húževnatosti v ohybe smrekového dreva pod vplyvom plameňového tepla zo zdrojov P5 a P10.

2 Materiál a metódy

Poloha vzorky smerom k zdroju tepla bola konštantná vo vzdialenosti 50 mm. Ďalším hodnotiacim kritériom bola strata hmotnosti meraná ako rozdiel hmotností pred a po teste vyjadrený v percentách. Výsledky potvrdzujú, že teplo plamenného zdroja, ako aj vzdialenosť, majú vplyv na namerané parametre.

3 Results and Discussion

The average measured values of the selected evaluation criteria in (%) are shown in Figure 1.

3 Výsledky a diskusia

Priemerné namerané hodnoty vybraných hodnotiacich kritérií v (%) sú uvedené na obrázku 1.

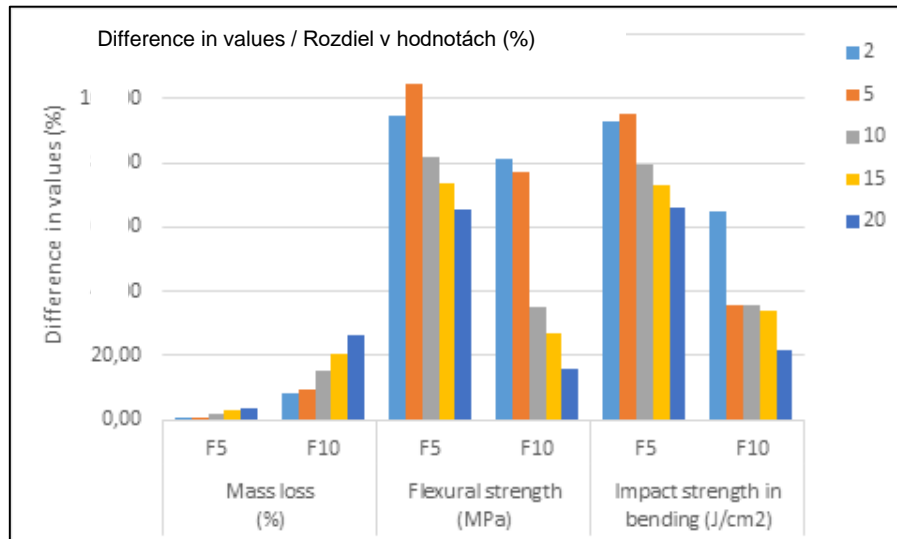


Figure 1. Average measured values of the selected evaluation criteria

Obrázok 1. Priemerné namerané hodnoty vybraných hodnotiacich kritérií

The trends of changes in flexural strength and flexural impact strength as a function of weight loss at source P5 and P10 are shown in figure 2 and 3. As shown in Figure 2 and 3, the value of the heat source significantly affects not only the mass loss, but also the mechanical properties of the wood. Especially for the dynamic property of the impact resistance in bending. Logically, the duration of exposure of the source at 2, 5, 10, 15, and 20 minutes is of significant significance at both calf source values.

Trendy zmien pevnosti v ohybe a rázovej húževnatosti v ohybe ako funkcie úbytku hmotnosti u zdroja P5 a P10 sú znázornené na obrázku 2 a 3. Ako je znázornené na obrázku 2 a 3, hodnota zdroja tepla významne ovplyvňuje nielen stratu hmoty, ale aj mechanické vlastnosti dreva. Najmä pre dynamickú vlastnosť rázovej húževnatosti v ohybe. Logicky je doba expozície zdroja po 2, 5, 10, 15 a 20 minútach významná pri oboch hodnotách tepelného zdroja.

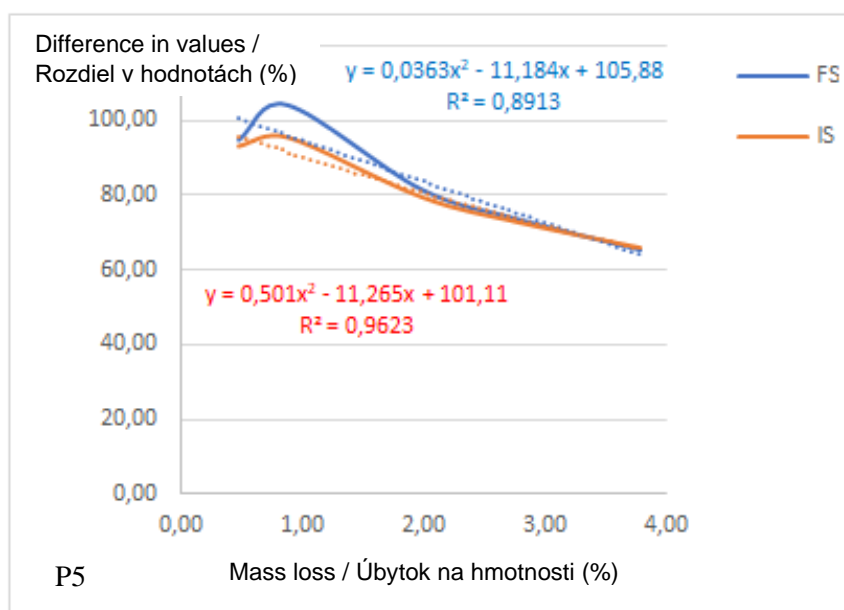


Figure 2. Changes in flexural strength and flexural impact strength as a function of weight loss at source P5

Obrázok 2. Zmeny pevnosti v ohybe a rázovej húževnatosti v ohybe ako funkcia úbytku na hmotnosti pri zdroji P5

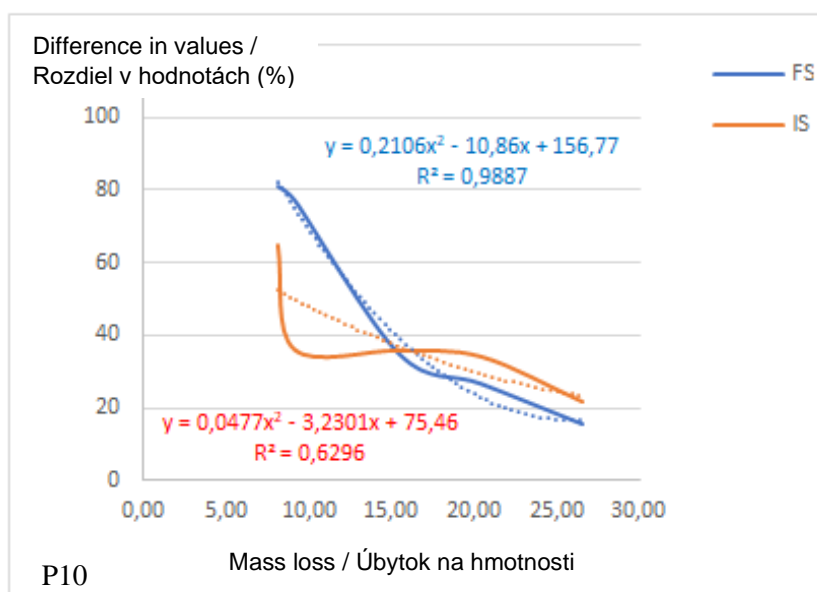


Figure 3. Changes in flexural strength and flexural impact strength as a function of weight loss at source P10

Obrázok 3. Zmeny pevnosti v ohybe a rázovej húževnatosti v ohybe ako funkcia úbytku na hmotnosti pri zdroji P10

4 Conclusions

It is possible to conclude that observed values can form a statement regarding the burning and ignition of wood, in our case, particularly, spruce wood. The change in mechanical properties seems to be important information on wood behaviour. Therefore, it is recommended to conduct the experiment with other wood species, various retardation treatments. The recommendation also includes tropical wood species and the thermally treated wood.

4 Záver

Je možné konštatovať, že pozorované hodnoty môžu tvoriť dôležitú informáciu týkajúcu sa zapálenia a horenia dreva, v našom prípade smrekového dreva. Zdá sa, že zmeny mechanických vlastností sú dôležitou informáciou o správaní dreva. Preto sa odporúča vykonať experiment s inými druhmi dreva, rôznymi retardačnými úpravami. Odporúčanie zahŕňa aj tropické drevniny a tepelne ošetrené drevo.

References / Literatúra

- [1] Harada, T.: Effects of Density on Charring and Mass Loss Rate in Wood Specimens. In: Wood & Fire Safety, 3rd Int. Scientific Conference, pp. 149-156. Technical University Zvo-len, Zvolen (1996).
- [2] Chovanec, D., Osvald, A.: Spruce Wood Structure Changes Caused by Flame and Radiant Source. Technical University Zvolen (1992).
- [3] Irvine, G.M.: The glass transitions of lignin and hemicellulose and their measurement by differential thermal analysis. Tappi J., 67 (1984).
- [4] Kitahara, R.N., Matsumoto, T.: Temperature dependence of dynamic mechanical loss of wood, Wood Res. Soc. (1974).
- [5] Krakovsky, A., Kral, S.: Changes of mechanical properties of primary spruce wood under mechanical and thermal loading. Scientific studies 5/2004/B, Technical University Zvolen (2004).
- [6] Kudela, J.: Study of temperature influence on wood properties. In: Wood Burning '92, pp. 201-222. Technical University Zvolen, Zvolen (1992).
- [7] Osvald, A., Vercimak, P.: Change in the yield strength of spruce wood due to heat sources. Drevo (1984).
- [8] White, R. H., Nordheim, E. V.: Charring Rate of Wood for ASTM E 119 Exposure. Fire Technology (1992).
- [9] White, R. H., Schaffer, E. L.: Transient moisture gradient in fire-exposed wood Slab. Wood and Fiber (1981).

Natural Thermal Insulation Materials in Timber Building Constructions and Their Influence on Fire Resistance

Prírodné tepelné izolácie v konštrukciách drevostavieb a ich vplyv na požiaru odolnosť

Ľudmila Tereňová^{1,*}, Katarína Dúbravská², Jaroslava Štefková³

^{1,2} Department of Fire Protection, Technical University in Zvolen, Faculty of Wood Sciences and Technology, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovak Republic; ludmila.terenova@tuzvo.sk, katarina.dubravska@tuzvo.sk

³ Institute of Foreign Languages, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovak Republic; jaroslava.stefkova@tuzvo.sk

* Corresponding author: ludmila.terenova@tuzvo.sk

Original scientific paper

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

Abstract

The paper brings the assessment of the medium-scale test of fire resistance of two samples of external wall assembly of a timber building which differed in the thermal insulation material. One thermal insulation material was hemp insulation material and the other insulation material was made of wood fibers. The fire resistance was tested using the ceramic radiant heater with the maximal output of 50.5 kW/m² and maximal temperature to reach 935°C. The experiment results suggest that the type of natural thermal insulation and its properties in construction elements of timber buildings have an impact on the fire performance in a fire and can influence the fire resistance.

Keywords: timber building; structural member; natural thermal insulation, fire resistance

1 Introduction

Nowadays, natural thermal insulation is being applied more and more frequently in the building industry. It is used most often in structural elements of timber buildings in which they act as not only thermal insulation, sound insulation and ecological function, however they can also provide a required fire-resistance function on the condition the construction (e.g. external wall) has a suitable assembly.

The paper brings the assessment of the medium-scale test of fire resistance of two samples of external wall assembly of a timber building which differed in the thermal insulation material. One thermal insulation material was hemp insulation material and the

1 Úvod

Prírodné tepelné izolácie majú v súčasnom stavebníctve čoraz väčšie uplatnenie. Najčastejšie sa používajú v konštrukčných prvkoch drevostavieb, v ktorých zastávajú nielen tepelnoizolačnú, zvukovoizolačnú a ekologickú funkciu, ale môžu pri vhodnej skladbe konštrukcie (napr. obvodovej steny) zároveň zabezpečovať aj požadovanú protipožiaru funkciu.

V príspevku sú vyhodnotené výsledky strednorozmerového testu požiarnej odolnosti dvoch vzoriek skladby obvodovej steny drevostavby, ktoré sa odlišovali materiálom tepelnoizolačnej vrstvy. Jedna vzorka mala konopnú tepelnú izoláciu a druhá vzorka tepelnú izoláciu z drevovlákná. Modelový test požiarnej odolnosti sa uskutočnil s použitím

other insulation material was made of wood fibers. The fire resistance model test was carried out with the radiant heat source which was provided by a ceramic radiation panel with the maximal output of 50.5 kW/m².

Wood fiber insulation is a safe, natural and highly efficient alternative of synthetic insulation materials that are available on the market. The wood fiber insulation materials consist of 95% of wood fibers. The presence of carbon is therefore much higher than in insulation materials based on mineral fibers or foam insulation materials [1]; thermal conductivity coefficient $\lambda = 0,040$ W/m.K. One of the variations of thermal insulation based on wood fibers is wood waste which is blown or manually poured between the individual posts in the construction by Cetiner and Shea [2].

The hemp insulation belongs among the most ecological insulation materials currently available. According to Shahzad [3], it substitutes thermal insulation of glass fibers. Except for the excellent thermal insulation and sound insulation properties, the hemp insulation is pleasant to touch, and it also smells of natural scent of hemp. It is highly vapor-permeable (diffusion-open), it provides high protection against cold in winter and prevents overheating in summer. Hemp fiber manages moisture without any degradation of its thermal and technical properties [4]. The statement is also confirmed by Kadlicová et al. [5], who state that this insulation exhibits the ability to repeatedly release the absorbed moisture and together with high permeability it maintains sound microflora of the building. However, Freivalde et al. [6] contradict this with the statement that untreated hemp used for insulation is more flammable.

2 Material and Methods

The main support structural elements of the external wall assemblies are wooden KVH (originally from German Konstruktionsvollholz, in English Solid Structural Timber) studs (140 x 60 mm). The sample 1 was constructed with the thermal insulation of wood fibers which were placed between the KVH studs. Sample No.1 was made with the wood fiber thermal insulation, which was placed between the studs in the cavity, behind the interior gypsum board wall. The load-bearing element (KVH studs and thermal insulation) was sided with OSB boards on both faces.

sálavého zdroja tepla, ktorým bol keramický radiačný panel s max. výkonom 50,5 kW/m².

Drevovláknitá izolácia je bezpečná, prírodná a vysoko efektívna alternatíva namiesto syntetických izolačných materiálov dostupných na trhu. Väčšina drevovláknitých izolácií má viac ako 95 %-né zastúpenie drevovlákná. Zastúpenie uhlíka je preto omnoho výraznejšie ako u izolačných materiálov na báze minerálnych vlákien alebo penových izolácií [1]. Koeficient tepelnej vodivosti $\lambda = 0,040$ W/m.K. Jednou z alternatív tepelnej izolácie na báze drevovlákná je aj drevný odpad (wood waste), ktorý sa podľa Cetiner a Shea [2] medzi jednotlivé hranoly v konštrukcie manuálne nasype alebo nafúka.

Konopná izolácia patrí medzi najekologickejšie izolačné materiály dnešných čias a podľa Shahzad [3] nahrádza tepelnú izoláciu zo sklenených vlákien. Okrem vynikajúcich tepelno-izolačných a zvukovo-izolačných parametrov je konopná izolácia príjemná na dotyk, vonia prírodnou arómou konope. Je vysoko paropriepustná (difúzne otvorená), zabezpečuje vysokú ochranu voči chladu v zime, ale zabráňuje aj prehrievaniu v lete. Konopné vlákno výborne reguluje vlhkosť bez toho, aby sa narušili jeho tepelno-technické vlastnosti [4]. Tento fakt potvrdzuje aj Kadlicová a kol. [5], ktorí tvrdia, že táto izolácia disponuje schopnosťou opätovného uvoľňovania absorbovanej vlhkosti a spolu s vysokou priedušnosťou zachováva zdravú mikroflóru stavby. Avšak podľa Freivalde a kol. [6], sú ale neupravené izolácie z konope horľavejšie.

2 Materiál a metódy

Hlavnými nosnými prvkami navrhnutých skladieb obvodovej steny sú drevené KVH hranoly (140 x 60 mm). Vzorka č.1 bola zhotovená s tepelnou izoláciou z drevovlákná, koré bolo umiestnené medzi KVH hranolmi a v inštalačnej medzere za vnútornou sadrokartónovou doskou. Nosná časť vzorky (KVH hranoly + tepelná izolácia) bola z obidvoch strán obložená OSB doskou. Z vonkajšej strany bol obklad z lisovanej drevovláknitej dosky, omietnutý fasádnou omietkou.

Vzorka č. 2 mala rovnakú skladbu, tepelná izolácia v inštalačnej medzere a medzi KVH hranolmi však bola z konopných vlákien.

exterior side was completed with pressed wood-fiber board, facade rendering.

Sample No. 2 had the identical composition and placement, however the thermal insulation was made of hemp fibers. According to the classification standard STN EN 13 501-1 + A1/Z1 [7] declared by the manufacturer, the wood fiber insulation has the reaction-to-fire classification of E and hemp insulation holds class D_{s1,d0}.

The ceramic radiation panel is a source of heat which generates the thermal energy from the combustion of propane-butane gas. The area transmitting the radiant heat has the dimensions of 48 x 28 cm. The maximal output of the heater is 50.5 kW/m², maximal temperature of the radiation panel is 935°C. Test samples were exposed to radiant heat at 200 mm from the radiation panel. The temperature values were recorded by the thermocouples placed on the surface and inside the sample, between the individual layers of the samples. There were 10 thermocouples placed in every test sample. The thermocouples can measure the temperature up to 1,200°C. The temperature development of the thermocouples on the test samples is illustrated in Figures 1 and 2. Temperature development on thermocouples T0, T1, T2, T7, T8, T9 merged into one curve; therefore, they are not visible in the graphs in Figures 1 and 2.

3 Results and Discussion

Graphical illustration of the temperature development pointed at the dissimilar behavior of the samples during the experiment. The plasterboard resisted the effects of the radiant heat longer, however the inner temperature rose more markedly at the sample No.2. This difference is caused by the fact that hemp insulation placed inside the service cavity is less resistant against thermal loading than the insulation made of pressed wood fibre placed in the sample No. 1 with the lower coefficient of thermal conductivity $\lambda = 0,036 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. During the 60th minute, the temperature on the OSB surface at the test sample No.1 was 234.9°C, at sample No.2, the temperature was 325.8°C. The temperature difference of 90.9°C on the OSB surface is illustrated in the graph by thermocouple No.4. The higher thermal insulation between the KVH studs, even the KVH stud itself, were not degraded to any extent and remained entirely intact.

Drevovláknitá izolácia má v zmysle klasifikačnej normy STN EN 13 501-1 + A1/Z1 [7] výrobcom deklarovánú triedu reakcie na oheň E, konopná izolácia má triedu D_{s1,d0}.

Keramický radiačný panel je zdrojom tepla, ktorý získava tepelnú energiu zo spaľovania propán-butánu. Plocha, cez ktorú odovzdáva sálavé teplo, má rozmery 48 x 28cm. Maximálny dosiahnuteľný tepelný výkon je 50,5 kW/m², maximálna teplota radiačného panelu je 935°C. Skúšobné vzorky boli vystavené sálavému teplu zo vzdialenosti 200 mm od radiačného panelu. Hodnoty teplôt sa zaznamenávali pomocou termočlánkov rozmiestnených na povrchu aj vo vnútri, medzi jednotlivými vrstvami vzoriek. V každej vzorke bolo umiestnených 10 ks termočlánkov z NiCr, ktoré sú schopné merať teplotu až do 1200°C. Priebeh teplôt na jednotlivých termočlánoch skúšobných vzoriek je znázornený na obrázku 1 a obrázku 2. Priebehy teplôt na termočlánoch T0, T1, T2, T7, T8, T9 splynuli do jednej krivky, preto v grafoch nie sú viditeľné.

3 Výsledky a diskusia

Grafické znázornenie priebehu teplôt poukázalo na odlišné správanie sa vzoriek v priebehu experimentu. Sadrokartónová doska odolávala dlhšie účinkom sálavého tepla pri vzorke č. 2, avšak vnútorná teplota stúpala výraznejšie pri vzorke č. 2. Tento rozdiel je spôsobený tým, že konopná tepelná izolácia, ktorá sa vo vzorke č. 2 nachádzala v inštaláčnej medzere, bola menej odolná voči tepelnému namáhaniu, ako tepelná izolácia z lisovanej drevovláknitej dosky v inštaláčnej medzere vzorky č. 1 s nižším koeficientom tepelnej vodivosti $\lambda = 0,036 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. V čase 60 minút mal povrch OSB dosky pri vzorke č. 1 teplotu 234,9 °C, pri vzorke č. 2 bola teplota 325,8 °C. Teplotný rozdiel 90,9 °C na povrchu OSB dosky v grafe znázorňuje termočlánok č. T4. Väčšie tepelné namáhanie OSB dosky pri vzorke č. 2 spôsobilo aj výraznejšie poškodenie jej povrchu. Čo je však pozitívne, že tepelná izolácia medzi KVH hranolmi, ani samotný KVH hranol neboli žiadnym spôsobom degradované a ostali vo vzorke úplne neporušené. Pri vzorke č. 1 bola v 60. minúte teplota na povrchu hranolu 64 °C a pri vzorke č. 2 bola teplota 81,8 °C. Na základe získaných

Regarding test sample No.1, the temperature on the stud more markedly at the sample No. 2. This difference is caused by the fact that hemp insulation placed inside the service cavity is less resistant against thermal loading than the surface in the 60th minute was 64°C and on test sample No.2 it was 81.8°C. The temperature of the KVH stud at the test sample No.2 began to increase more dramatically which could lead to its ignition. Based on the gained results, assumed fire resistance of the test samples can be stated uniformly including defining the construction element; that is 60 REI/D3.

výsledkov, môžeme klasifikovať predpokladanú požiaru odolnosť skúšaných vzoriek jednotne, aj s určením druhu konštrukčného prvku, a to 60 REI/D3.

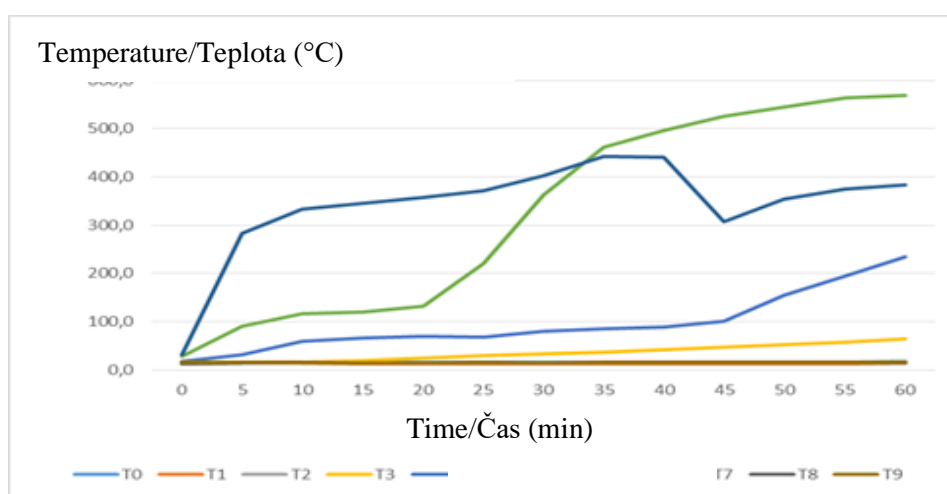


Figure 1. The illustration of the temperature development for sample No. 1
Obrázok. 1 Grafický priebeh teplôt pri vzorke č. 1

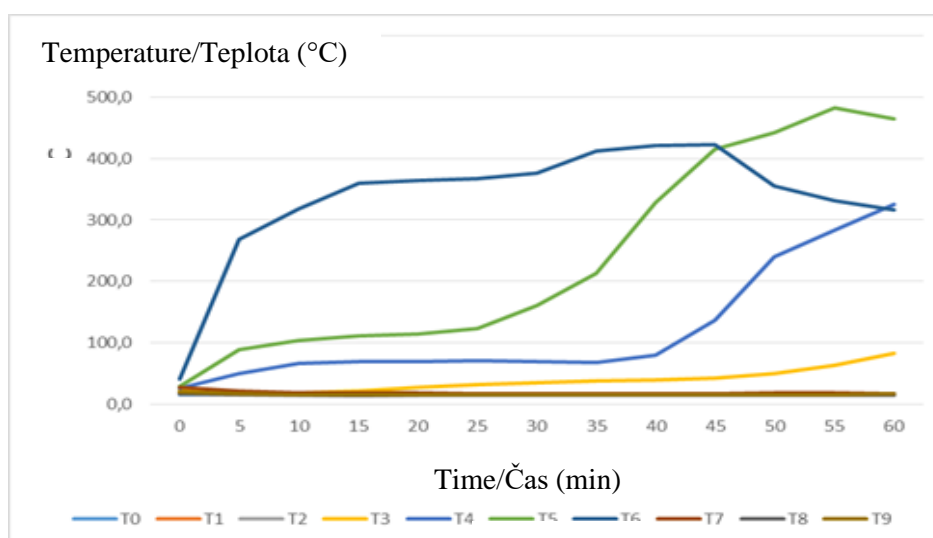


Figure 2. The illustration of the temperature development for sample No. 2
Obrázok. 2 Grafický priebeh teplôt pri vzorke č. 2

4 Conclusions

The experiment results suggest that the type of natural thermal insulation and its properties in construction elements of timber buildings have an impact on the fire performance in a fire and can influence the fire resistance.

Acknowledgments

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under contract No. APVV-17-0005 (70 %) and by the grant agency of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences - VEGA project No. 1/0493/18 (30 %).

References / Literatúra

- [1] Steico: drevovláknitá prírodná izolácia [online]. [cit. 2019-10-10]. Available at: <https://tepore.sk/>
- [2] Cetiner, I., Shea, A. D.: Wood waste as alternative thermal insulation for buildings, *Energy & Buildings*, 2018, 168, pp. 374-384.
- [3] Shahzad, A. : A study in physical and mechanical properties of hemp fibers, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 9 p.
- [4] Nature Does It Best: Gutex Wood Fiberboard Insulation [online]. [cit. 2019-10-10]. Available at: <https://foursevenfive.com/blog/the-gutex-wood-fiber-board-primer-vapor-open-continuous-insulation-wrb/>
- [5] Kadlicová, P., Makovická Osvaldová, L., Gašpercová, S.: Environmental impacts of thermal insulation materials, *Acta Universitatis Matthiae Belli*, 2016, 18 (2), pp. 56-67.
- [6] Freivalde, L., Kukle, S., Andžs, M., Bukšāns, E., Grāvītis, J.: Flammability of raw insulation materials made of hemp, 2014, 67, pp 510-514.
- [7] STN EN 13 501-1 + A1/Z1 : 2017. Klasifikácia požiarých charakteristík stavebných výrobkov a prvkov stavieb. Časť 1: Klasifikácia využívajúca údaje zo skúšok reakcie na oheň (Konsolidovaný text)

4 Záver

Výsledky experimentu poukázali na to, že druh prírodnej tepelnej izolácie a jej vlastnosti v konštrukčných prvkoch drevostavieb majú vplyv na ich správanie sa v podmienkach požiaru a môžu ovplyvniť ich požiaru odolnosť. Teplota nosného KVH hranolu pri vzorke č. 2 sa ku koncu experimentu začala intenzívnejšie zvyšovať, čo by mohlo viesť k jeho zapáleniu.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-17-0005 (70 %). Táto práca bola podporená Grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV - VEGA č. projektu 1/0493/18 (30 %).

Assessment of Fire Danger of Agricultural Crop based on the Temperature of Agricultural Machinery Exhausts Measurements – Case Study

Posúdenie nebezpečenstva vzniku požiaru poľnohospodárskych kultúr na základe merania teploty výfukových plynov – prípadová štúdia

Iveta Ujpálová^{1, *}, Andrea Majlingová², Jozef Svetlík³, Štefan Galla⁴

¹ Lt. Iveta Ujpálová, Fire and Research Institute of the Ministry of Interior of the Slovak Republic, Rožňavská 11, 831 04 Bratislava, Slovakia; iveta.ujpalova@minv.sk

² Assoc. prof. Andrea Majlingová, PhD., Department of Fire Protection, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, Slovakia; andrea.majlingova@tuzvo.sk

³ Assoc. prof. Jozef Svetlík, PhD., Department of Fire Engineering, Faculty of Security Engineering, University of Zilina, 1. maja 32, 010 26 Žilina; jozef.svetlik@fbi.uniza.sk

⁴ Lt. col. Štefan Galla, PhD. MBA, Fire and Research Institute of the Ministry of Interior of the Slovak Republic, Rožňavská 11, 831 04 Bratislava, Slovakia; stefan.galla@minv.sk

* Corresponding author: iveta.ujpalova@minv.sk

Original scientific paper

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

Abstract

The initiation of fires in the natural environment is accompanied by various factors that interact with each other. In the natural environment, the fuel is represented mostly by vegetation. The aim of the experiments performed was to assess the fire danger based on the measurements of the exhaust gas temperature of selected agricultural machines and their subsequent evaluation. Exhaust gas temperature measurements were performed using a thermocouple and the exhaust system surface temperature measurements were performed using an infrared thermometer. The results showed that the highest temperatures were obtained for tractor engines that did not have exhaust treatment and were subjected to high loading. We found that the application of the exhaust system treatment features results in a reduction in the temperature of the exhaust gases.

Keywords: Fire Danger; Fire Statistics; Exhaust Gas Temperature; Agricultural Crops

1 Introduction

The initiation of fires in the natural environment is accompanied by various factors that interact with each other. In the natural environment, the fuel is represented by vegetation, which is classified as the A fire class

1 Úvod

Vznik požiarov v prírodnom prostredí je sprevádzaný rôznymi faktormi, ktoré sa navzájom ovplyvňujú. Za palivo sa v prírodnom prostredí považuje vegetácia, ktorá sa klasifikuje do triedy požiarov A - tuhé horľavé

- solid combustible matter. These plant substances can reach different flash point temperature, which depends on their quantity, moisture content, oils and various minerals content. Among the key factors belong the meteorological conditions and topography of the site [2].

Fire in the natural environment is interfered with by heat convection and radiation. The heat transfer by radiation is dominant when fuel is burning at lower levels, at the height of grass and shrubs located on flat surfaces. The heat accumulated from the fire is transmitted by convection from lower levels to higher levels, where the level of branches and tree crowns is affected [2].

Agricultural crops are classified as terrestrial (surface) combustible fuels, which characteristics affect the rate and intensity of fire propagation. The decisive factor is the phase of their maturing or drying, when it is easier to ignite them and they can significantly influence the propagation and culmination of the fire [2].

2 Statistical data on fires

Collection and evaluation of statistical data on fires during the harvest and forage harvest season is provided by the Fire and Research Institute of the Ministry of the Interior of the Slovak Republic. Here, we introduce the data on agricultural fires number for the last 10 years (Figure 1).

According to the data, it can be concluded that there occurred 1,394 fires in total in the harvesting seasons, which represents 139 fires per year on average. The most frequently occurring fires in the harvesting season are the straw fires on rows, stubble fires (922 fires), grain on the root fires (190 fires), fires of a stack of straw from a new crop (127 fires), straw fires when stacking, straw package fires respectively (95 fires). During this period, there was a fire of the grain harvester in 30 cases. During the forage harvest season, there occurred totally 270 fires, i.e. 27 fires per year on average. The most common fires during this season are the field forage harvest fires (68 fires), forage warehouse fires (58 fires), stacked forage, hay bale fires (52 fires) and forage stack fires (48 fires).

látky. Tieto rastlinné substancie môžu dosahovať rôznu teplotu vzplanutia, ktorá je limitovaná ich množstvom, obsahom vlhkosti, olejov a rôznych minerálov. Medzi kľúčové faktory je možné zaradiť meteorologické podmienky a topografickú charakteristiku geografickej polohy životného prostredia [2].

Požiar v prírodnom prostredí je interferovaný konvekciou a radiáciou tepla. Prenos tepla radiáciou je dominantný pri horení paliva v nižších úrovniach, vo výške trávy a krovia nachádzajúceho sa na rovinatých plochách. Teplo kumulované z požiaru je šírené konvekciou z nižších úrovní do vyšších, kde je zasiahnutá úroveň konárov a korún stromov [2].

Poľnohospodárske kultúry sa radia medzi pozemné (povrchové) horľavé palivá, ktoré svojou charakteristikou ovplyvňujú rýchlosť a intenzitu šírenia sa požiaru. Rozhodujúcim faktorom je fáza ich vyzretia, prípadne vysušenia, kedy sú ľahšie zapáliteľné a môžu výrazne ovplyvňovať propagáciu a kulmináciu požiaru [2].

2 Štatistika požiarovosti

Štatistické sledovanie požiarovosti v žatevnom období a v období zberu krmovín je zabezpečované Požiarnotechnickým a expertíznym ústavom Ministerstva vnútra Slovenskej republiky (Obrázok 1).

Získané údaje ohľadom požiarovosti sa vzťahujú na sledované obdobie za posledných 10 rokov. Podľa údajov je možné usudzovať, že k požiarom v žatevnom období došlo celkovo 1 394 krát, čo v priemerne predstavuje 139 požiarov za rok. Medzi najpočetnejšie požiare v žatevnom období sa zaraďuje požiar slamy na riadkoch, resp. strniska (922 požiarov), obilia na koreni (190 požiarov), stohu slamy z novej úrody (127 požiarov), slamy pri stohovaní, resp. balík slamy (95 požiarov). Za uvedené obdobie došlo k požiaru obilného kombajnu v 30 prípadoch. V období zberu krmovín došlo k požiarom celkovo 270 krát a v priemerne došlo k 27 požiarom za rok. Najčastejšie sa vyskytujúce požiare počas uvedeného obdobia sú požiare pri zbere krmovín na poli (68 požiarov), skladu objemových krmovín (58 požiarov), krmoviny pri stohovaní, balíku sena (52 požiarov) a stohu krmovín (48 požiarov).

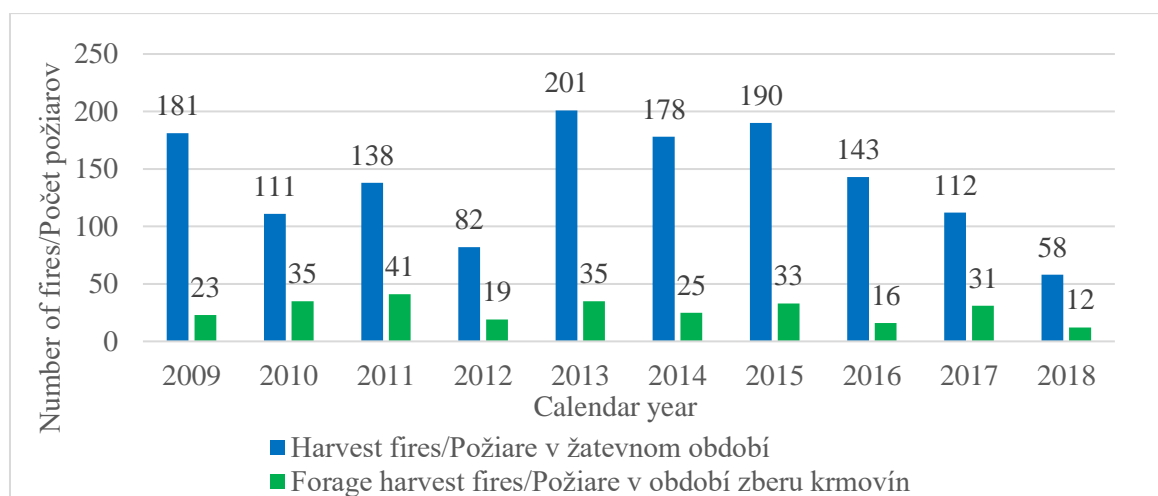


Figure 1. Number of harvesting and forage harvesting fires in period 2009 to 2018

Obrázok 1. Požiarovosť v žatevnom období a v období zberu krmovín za roky 2009 až 2018

3 Material and Methodology

The constructive sources of ignition of agricultural machines include hot exhaust system surfaces. The exhaust system diverts the exhaust gases from the engine and also serves as an emission control system. A catalytic converter having a surface temperature between 316 °C and 538 °C during normal operation is located in the exhaust system. In a normally functioning motor vehicle, the potential hazard is the contact of the exhaust surface and the catalytic converter with combustible materials. The exhaust temperature depends on several parameters such as engine type, vehicle weight, engine speed, load, slope and more. Under normal operating conditions, the temperature in the exhaust pipe may vary between 250 °C - 300 °C and 900 °C - 950 °C [1].

Agricultural machines (tractors and harvesters) have many hydraulic components which hydraulic fluid can leak from. Non-lubricated

or worn bearings can ignite flammable dust or liquids deposits due to overheating. The exhaust gases temperature of agricultural machines is mainly influenced by an exhaust gas treatment system such as variable geometry turbochargers (VGT), selective catalytic reduction (SCR), exhaust gas recirculation (EGR), diesel oxidation catalyst (DOC) and concentric air system

3 Materiál a metódy

Medzi konštruktívne zdroje iniciácie požiaru poľnohospodárskych vozidiel sa zahrňujú horúce povrchy výfukového systému. Výfukový systém odvádza výfukové plyny od motora a zároveň slúži ako systém pre kontrolu hodnoty emisií. Vo výfukovom systéme je umiestnený katalyzátor, ktorého rozsah povrchových teplôt počas normálnej prevádzky dosahuje hodnoty od 316 °C do 538 °C. V normálne fungujúcom motorovom vozidle je potencionálnym nebezpečenstvom kontakt povrchu výfuku a katalyzátora s horľavými materiálmi. Teplota výfukových plynov závisí od viacerých parametrov, ako je typ motora, hmotnosť vozidla, otáčky motora, zaťaženie, sklon terénu a ďalších. Za normálnych prevádzkových podmienok, teplota vo výfukovom potrubí môže kolísať medzi hodnotami 250 °C – 300 °C a 900 °C – 950 °C [1].

Poľnohospodárske stroje (traktory a kombajny) majú mnoho hydraulických komponentov, kde môže dôjsť k úniku hydraulickej kvapaliny. Nenamazané alebo opotrebované ložiská môžu vplyvom prehriatia zapáliť horľavé nánosy. Teplotu výfukových plynov poľnohospodárskych strojov ovplyvňuje predovšetkým systém úpravy výfukových plynov ako je VGT (variable geometry turbochargers), SCR (selective

(CAS). By design adjustments, it is possible not only to reduce the value of the flue gas emitted from the exhaust system, but also to reduce the thermal radiation [1].

The aim of the research performed was to assess the fire danger based on the realised experiments, i.e. measurements of the exhaust gas temperature of selected agricultural machines and their subsequent evaluation. Exhaust gas temperature measurements were performed using a thermocouple and the exhaust system surface temperature measurements were performed using an infrared thermometer [1].

4 Results and discussion

An overview of the results of the exhaust gas temperature and the exhaust system surface temperature measurement is introduced in Table 1.

catalytic reduction), EGR (exhaust gas recirculation), DOC (diesel oxidation catalyst) a CAS (concentric air system). Konštrukčnými úpravami je možné dosiahnuť nielen zníženie hodnoty spalín emitovaných z výfukového systému, ale aj zníženie tepelného vyžarovania [1].

Cieľom vykonaného výskumu bolo posúdenie požiarneho nebezpečenstva na základe experimentálneho merania a stanovenia teploty výfukových plynov vybranej poľnohospodárskej techniky, pomocou meracích prístrojov a následne ich vyhodnotenie. Meranie teploty výfukových plynov sa vykonávalo pomocou termočlánku a meranie teploty povrchu výfukového systému sa vykonávalo infračerveným prístrojom [1].

4 Výsledky a diskusia

Súhrn výsledkov meraní teploty výfukových plynov a teploty povrchov výfukového systému je zobrazený v tabuľke 1.

Table 1. Overview of measured exhaust gases and exhaust surface temperatures

Tabuľka 1. Súhrn výsledkov meraní výfukových plynov a teploty povrchov výfukového systému

Machine/Stroj	Engine operation/ Činnosť motora	Treatment system/ Systém úpravy	Exhaust gases temperature/ Teplota plynov [°C]	Exhaust surface temperature/ Teplota povrchu [°C]
Harvesters/Kombajny				
New Holland CX 8070 (2009)	loading/ záťaž	VGT	280.3	302.8
New Holland CX 8070 (2015)	loading	SCR	238.5	190.7
New Holland CS 540	idling/ voľnobeh	VGT	167.3	178.9
Tractors/Traktory				
Fend 1050 Vario	idling	VGT. SCR. CAS	199.4	131.3
Fend Farmer 308 LSA	loading	VGT	155.7	124.8
Valtra N 114	loading	VGT. SCR. DOC	191.1	141.9
New Holland T 6050	loading	VGT	188	137.5
Zetor Major CL 80	loading	VGT. EGR. DOC	136.2	135.9
Zetor 50 Super	loading	no treatment	193.5	132.3
Zetor 7245	loading	no treatment	238.7	130.2

The results showed that the highest temperatures were obtained for tractor engines that did not have exhaust treatment and were subjected to high loading. We found that the

Z nameraných výsledkov vyplýva, že najvyššie teploty boli dosahované pri motoroch traktorov, ktoré nedisponovali úpravou výfukových plynov a podliehali vysokej záťaži.

using of VGT, EGR and DOC devices in the exhaust system results in a reduction in the temperature of the exhaust gases. [1]

There is a high level of dustiness during harvesting. The swirling cereal dust forms an easily flammable mixture with air. In internal combustion engines, fuel is converted into heat due to the chemical reaction, which is discharged to the air, along with the combustion products, after the work has been carried out. Heat is also transferred to the surroundings through the walls of the exhaust system, creating a hot surface, which then reaches high temperatures. In case, when the flash point temperature of operating fluids or solid combustible materials is reached, parts of the exhaust system may cause a fire. The exhaust system temperature measured by us on some agricultural machines has exceeded a critical point at which the temperature is high enough to be able to initiate machine operating fluids or solid combustible materials deposited on the exhaust system components. The flash point temperature of operating fluids is as follows: diesel of 220 °C, engine oil of ca. 360 °C, gear oil of 360 °C. Ignition temperature of deposited dust of solid combustible materials on hot surfaces is: hay of 333 °C, wheat straw of 310 °C, mixed grain dust of 290 - 300 °C, wheat grain of 290 °C, oats of 350 °C, fine corn grain dust of 280 °C, coarse dust of corn grain of 410 °C.

5 Conclusions

From the fire safety point of view, it is recommended to make the necessary adjustments to prevent sparks from escaping from the exhaust system, for example by installing a spark arrester that significantly reduces the possibility of unwanted combustion of surrounding combustible material during agricultural works. Another important component is the EGR system, which cools the temperature of the exhaust gases and reduces nitrogen oxides. The SCR system is another equivalent that allows lowering the exhaust gas temperature and converting nitrogen oxides to nitrogen and water when

Výskumom bolo zistené, že aplikáciou zariadení VGT, EGR a DOC vo výfukovom systéme, dochádza k zníženiu teploty výfukových plynov [1].

Počas žatvy dochádza k vysokej prašnosti. Rozvírený obilný prach tvorí so vzduchom ľahko zápalnú zmes. V spaľovacích motoroch sa vďaka chemickej reakcii premieňa palivo na teplo, ktoré je po vykonaní práce odvádzané výfukovým systémom spolu so splodinami horenia do ovzdušia. Teplo sa odvádza do okolia aj prostredníctvom stien výfukového systému, čím vzniká horúci povrch, ktorý následne dosahuje vysoké teploty. V prípade, ak dôjde

k dosiahnutiu teploty vzplanutia prevádzkových kvapalín alebo tuhých horľavých materiálov, na častiach výfukového systému, môže dôjsť k vzniku požiaru. Teplota výfukového systému určitých poľnohospodárskych mechanizmov prekročila bod, v ktorom je teplota dostatočne vysoká na to, aby bola schopná iniciovať prevádzkové kvapaliny vozidla alebo tuhé horľavé materiály, usadené na komponentoch výfukového systému. Teplota vznietenia prevádzkových kvapalín: motorová nafta 220 °C, motorový olej okolo 360 °C, prevodový olej 360 °C. Teplota vznietenia usadeného prachu tuhých horľavých materiálov na horúcom povrchu: seno 333 °C, pšeničná slama 310 °C, zmiešaný obilný prach 290 – 300 °C, pšeničné obilie 290 °C, ovos 350 °C, jemný prach z kukuričného zrna 280°C, hrubý prach z kukuričného zrna 410 °C.

5 Záver

Z hľadiska požiarnej bezpečnosti sa odporúča vykonať potrebné úpravy na zamedzenie výletu iskier z výfukového systému, a to napríklad inštaláciou lapača iskier, ktorý podstatne zníži možnosť nechceného zahorenia okolitého horľavého materiálu počas poľnohospodárskych prác. Ďalším dôležitým komponentom je systém EGR, ktorý ochladzuje teplotu výfukových plynov a redukuje oxidy dusíka. Systém SCR je ďalší ekvivalent, ktorý umožňuje znižovanie teploty výfukových plynov a premenu specified exhaust gas temperature is reached [1], [3].

Acknowledgments

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract no. APVV-17-0005.

a oxidov dusíka na dusík a vodu po dosiahnutí určitej teploty výfukových plynov [1], [3].

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0005.

References / Literatúra

- [1] Ujpálová. I.: Požiarna bezpečnosť výfukových systémov poľnohospodárskych strojov / Fire safety of agricultural machinery exhaust systems. University of Žilina. 2019. pp. 22, 41-42, 62 – 64.
- [2] NFPA 921: Guide for Fire and Explosion Investigation. Washington: American National Standards Institute. 2008. pp. 370 – 371.
- [3] Steinleitner. H.D. et al.: Požárně a bezpečnostně technické charakteristické hodnoty nebezpečných látek / Fire and safety characteristics of dangerous substances. Berlin: Staatsdruckerei, 1988, pp. 916 – 922.

Comparison of the Caloric Value of Selected Wood Species

Porovnanie spalného tepla a výhrevnosti vybraných druhov drevín

Nikoleta Ulbriková^{1,*}, Danica Kačíková¹, Štefan Galla²

¹ Department of Fire Protection, Technical University in Zvolen, T.G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovakia; xszirmaiova@is.tuzvo.sk, kacikova@is.tuzvo.sk

² Fire Research Institute of the Ministry of Interior, Rožňavská 11, 831 04 Bratislava, Slovakia; stefan.galla@minv.sk

* Corresponding author: xszirmaiova@is.tuzvo.sk

Original scientific paper

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

Abstract

The aim of this paper is to define and to interpret gross calorific value, net calorific value and ash content when considering chosen wood species that are used in woodworking industry the most often – spruce and oak wood. Gross calorific value was measured by calorimeter system IKA C 5000 according to STN ISO 1928 Solid fuels [6]. Samples of spruce, oak and their mixtures were tested for gross calorific value in dry conditions. Consecutively the gross calorific value was converted to humidity $w = 8\%$ according to STN ISO 1928 Solid fuels. Calorimetric rating of gross calorific value and net calorific value were measured on three samples of each wood species. The results showed the highest average gross calorific value achieved by sample of oak wood dust (19,202 J·s⁻¹). It means that oak wood dust released the biggest amount of heat when burning. Average values of gross calorific values and net calorific values were comparable.

Keywords: Ash content; Gross calorific value; Net calorific value; Oak; Spruce

1 Introduction

Wood is a natural material often used in building industry. When processing wood, fire protection is crucial. Wood dust as a side product of wood working (sawing, planing, milling and grinding) is a natural part of timber processing factories. Wood dust is posing much higher risk than a compact wood. Wood dust from grinding is extremely flammable and in certain conditions it can create explosive dust-air mixture. When storing the wood properly, it preserves its energy content.

It is considered as a main advantage of this material. Its energy content is relatively higher in first 2 – 3 years because of process of drying.

1 Úvod

Drevo je prírodný materiál, ktorý sa často využíva v stavebnom priemysle. Počas spracovania dreveného materiálu, treba klásť veľký dôraz na dodržiavanie zásad protipožiarnej bezpečnosti. Drevný prach je neodmysliteľnou súčasťou drevárskych prevádzok, vzniká pri mechanickom opracovaní dreva (pílení, hobľovaní, frézovaní a brúsení) a z hľadiska rizika vzniku požiaru je podstatne nebezpečnejší ako kompaktné drevo. Drevný prach, ktorý sa vytvára najmä pri brúsení, je prudko horľavý a môže za určitých okolností vytvárať so vzduchom výbušnú zmes.

Veľkou výhodou dreva je fakt, že pri správnom skladovaní si zachováva svoj energetický obsah.

This fact is very important, because humidity in wood is being released only while burning and net calorific value is decreasing. When combusting dump wood, the combustion temperature is lowering as well. This leads to oxidation of all of the flammable elements and fuming occurs [1]. If combusting at the optimal temperature, the wood burns almost without smoke and it is easily flammable. There is no dirt when manipulating the wood and little of ash is produced (approximately 1% of the original mass). The ash can be used as a fertilizer [2,3].

Woodworking industry is one of the most mined out branches of industry. This fact lead to a number of studies focused on physicochemical and fire-technical properties of wood dust (maximum explosion pressure, pressure rise rate, minimum ignition energy, amount of released energy during the explosion, weight-shortage, parameters influencing combustion heat) in the last three decades to prevent breaking out the fire and explosion in woodworking industry [4,5].

The aim of this paper is to define and to interpret gross calorific value, net calorific value and ash content when considering chosen wood species that are used in woodworking industry the most often.

2 Material and Methods

For coniferous wood were chosen spruce and for hard wood oak as the representative samples.

Gross caloric value was measured by calorimeter system IKA C 5000 according to STN ISO 1928 Solid fuels [6]. Samples of spruce, oak and their mixtures were tested for gross caloric value in dry conditions. Consecutively the gross caloric value was converted to humidity $w = 8\%$ according to STN ISO 1928 Solid fuels. Calorimetric rating of gross caloric value and net calorific value were measured on three samples of each wood species.

Based on grain size analysis, the most numerous fraction was chosen, which is $5 - 1.0\ \mu\text{m}$ from each sample. Measurements were done on samples of pure wood and mixtures of wood and bark as well.

The procedure for ash determination was based on the requirements of the standard STN Počas prvých dvoch až troch rokov je jeho energetický obsah pomerne zvýšený. Je to spôsobené skutočnosťou, že drevo v tomto období sa

suší. Je to dôležitá skutočnosť, pretože vlhkosť v dreve sa uvoľňuje len pri spaľovaní, kedy naopak výhrevnosť klesá. Pri spaľovaní vlhkého dreva sa znižuje aj teplota spaľovania, ktorá vedie k nesprávnej oxidácii všetkých horľavých prvkov a dochádza k dymeniu [1]. Počas spaľovania pri optimálnej vlhkosti dreva, sa drevo spaľuje prakticky bez dymu a je ľahko zápalné. Počas manipulácie s ním sa netvorí nečistoty a vzniká z neho málo popola (približne 1% pôvodnej hmotnosti), ktoré sa môže použiť ako hnojivo [2,3].

Drevársky priemysel patrí medzi najvyťaženejšie odvetvia priemyslu, a preto sa počas posledných troch desaťročí mnohé štúdie zamerali na skúmanie fyzikálnochemických a požiarotechnických vlastností dreveného prachu (maximálny výbuchový tlak, rýchlosť nárastu tlaku, minimálna energia vznietenia, minimálna teplota vzplanutia, množstvo uvoľnenej energie počas výbuchu, úbytok hmotnosti, parametre ovplyvňujúce spalné teplo), aby sa predišlo vzniku požiaru a výbuchu v drevárskom priemysle [4,5].

Cieľom práce bolo určiť a vyhodnotiť spaľovacie teplo, výhrevnosť a obsah popola vybraných druhov drevín, ktoré sa najčastejšie spracovávajú v drevospracujúcom priemysle.

2 Materiál a metódy

Spalné teplo bolo merané kalorimetrickým systémom IKA C 5000 podľa normy STN ISO 1928 Tuhé palivá [6]. Zisťované boli hodnoty spalných tepiel pre skúšobné vzorky zo smrekového, dubového dreva a pre ich zmesi v absolútne suchom stave. Následne sa vykonal prepočet spalného tepla na vlhkosť $w = 8\%$ podľa uvedenej normy. Kalorimetrické stanovenie spalného tepla a výhrevnosti bolo uskutočnené na troch vzorkách z každej dreviny.

Na základe sitovej analýzy bola vybraná pre potreby stanovenia najpočetnejšia frakcia a to frakcia $0,5 - 1,0\ \mu\text{m}$ z každej vzorky. Merania sa vykonávali na vzorkách čistého dreva ako aj na vzorkách zmesi dreva s kôrou.

Pri stanovení obsahu popola sme postupovali podľa požiadaviek normy STN ISO 1171: 2003 (44 1378): Tuhé minerálne palivá - Stanovenie popola [7]. Podstatou metódy je spaľovanie vzorky, ktorá sa zahrieva na vzduchu pri teplote $815\ ^\circ\text{C} \pm 10\ ^\circ\text{C}$, je špecifikovaná

ISO 1171: 2003 (44 1378): Solid mineral fuels- Determination of ash [7]. The principle of the method is the incineration of the sample, which is heated in air at a temperature of $815 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, specified at a rate and maintained at that constant temperature. The ash content is calculated from the mass of the residue after incineration.

3 Results and Discussion

Results of the gross calorific value analysis are illustrated in the Figure 1.

rýchlosťou a udržiavaná pri tejto konštantnej teplote. Obsah popola sa vypočíta z hmotnosti zvyšku po spálení.

3 Výsledky a diskusia

Výsledky analýz zameraných na stanovenie spaľovacieho tepla sú znázornené a na obrázku 1.

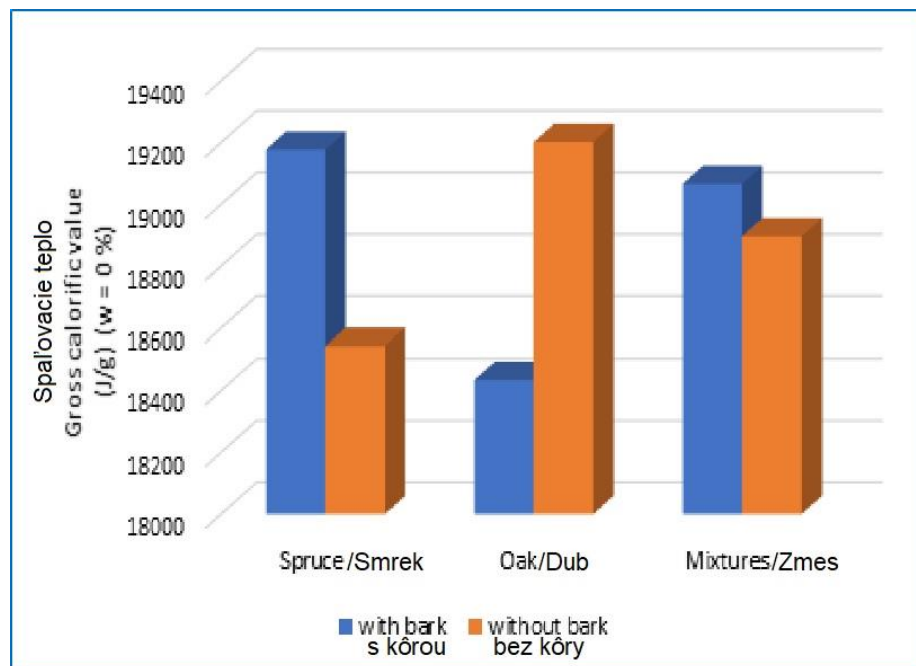


Figure 1. Gross calorific value (average) at humidity 0 %

Obrázok 1. Priemerné hodnoty spalného tepla pri vlhkosti 0 %

The comparison of average values of wood dust samples (Figure 1) shows that gross caloric value and net caloric values of given wood species are not basically different. The impact of humidity (Table 1) is significant, whereas values of gross caloric vales of absolutely dry samples were more than $18,000 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$. When rising humidity, measured values decreased. When humidity $w = 8 \%$, values of gross caloric values achieved approximately $17,000 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$.

Similar results were observed by Günther, absolutely dry samples of spruce wood shown measured value $18,600 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$, for samples of oak wood was measured value $19,126 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ [8].

Zo vzájomného porovnania priemerných výsledných hodnôt jednotlivých vzoriek prachu (Obrázok 1), vyplýva, že hodnoty spalného tepla ako aj hodnoty výhrevnosti sa pre jednotlivé druhy drevín zásadne nelíšia. Výrazne sa ale prejavil vplyv vlhkosti (Tabuľka 1), keďže absolútne suché skúšobné vzorky zo všetkých drevín mali hodnoty spalného tepla viac ako $18\,000 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$. So vzrastajúcou vlhkosťou klesali aj namerané hodnoty. V prípade vlhkosti $w = 8 \%$ hodnoty spalného tepla dosahovali cca $17\,000 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$.

Podobné výsledky vo svojej práci zaznamenali aj ďalší autori Günther, pre absolútne suché skúšobné vzorky smrekového dreva zaznamenal hodnotu $18\,600 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$, pre skúšobné vzorky

dubového dreva zaznamenal hodnotu $19\ 126\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ [8].

Table 1 Results of the calorimetric rating

Tabuľka 1 Výsledky kalorimetrického stanovenia

Wood species	Gross Calorific Value [$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$]				Net Calorific Value [$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$]				Ash content	
	with bark /s kôrou		without bark /bez kôry		with bark /s kôrou		without bark /bez kôry		with bark /s kôrou	without bark /bez kôry
	w = 0 [%]	w = 8 [%]	w = 0 [%]	w = 8 [%]	w = 0 [%]	w = 8 [%]	w = 0 [%]	w = 8 [%]	w%	w%
Oak	18,434	16,960	19,202	17,666	17 126	15 561	17 872	16 247	0.46	0.31
Spruce	19,177	17,643	18,543	17,060	17 847	16 224	17 191	15 620	0.21	0.34
Mixture	19,066	17,540	18,896	17,385	17 746	16 131	17 555	15 955	0.17	0.24

The highest ash content was shown in samples of oak with bark. The values of ash content were in range of 0.46 ± 0.18 mass %. The lowest ash content was observed in the mixture of selected woods with bark in Table 1 (0.17 ± 0.15 mass %).

Calorimetric rating of gross caloric value and net calorific value according to STN ISO 1928 was measured on the most numerous fraction $0.5 - 1.0\ \mu\text{m}$ for all the wood dust samples.

4 Conclusions

The results showed the highest average gross caloric value achieved by sample of oak wood dust ($19,202\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$). It means that oak wood dust released the biggest amount of heat when burning. Average values of gross caloric values and net calorific values when speaking about fire safety are comparable.

Acknowledgments

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-17-0005 (50 %). This work was supported by the VEGA Agency under the project No. 1/0493/18 (50 %).

References / Literatúra

- [1] Majlingová, A.: Forest fires - The current state of solving problems in the conditions of Slovakia. Crisis Management, 2015 (1): 47-56.
- [2] Ladomerský, J.: Emission analysis and minimization from the wood waste combustion. Wood Research, 2000, 45 [4]: 33-44.

Najvyšší obsah popola sa dosiahol pri vzorkách duba s kôrou. Hodnoty obsahu popola boli v rozmedzí $0,46 \pm 0,18$ hmot.%. Najnižší obsah popola bol zaznamenaný pri zmesi vybraných drevín s obsahom kôry ($0,17 \pm 0,15$ hmot.%), vid' tabuľka 1.

Kalorimetrické stanovenie spalného tepla a výhrevnosti podľa STN ISO 1928, bolo uskutočnené na najpočetnejšej frakcii a to frakcii $0,5 - 1,0\ \mu\text{m}$ pre všetky vzorky drevných prachov.

4 Záver

Z nameraných výsledkov možno konštatovať, že najvyššiu priemernú hodnotu spalného tepla dosiahla vzorka drevného prachu dubu ($19\ 202\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$). To znamená, že drewný prach duba uvoľňuje najväčšie množstvo tepla pri horení. Priemerné hodnoty spalného tepla sú z požiarno-bezpečnostného hľadiska porovnateľné.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0005 (50 %) a grantovou agentúrou MŠVVaŠ VEGA č. projektu 1/0493/18 (50 %).

- [3] Martinka, J., et al.: Assessment of the impact of heat flux density on the combustion efficiency and fire hazard of spruce pellets. *European Journal of Environmental and Safety Sciencis*. ESRI. Vol. 1, Issue 1. 2013. ISSN 1339-472X
- [4] Buß, F., WIRTZ, S., SCHERER, V.: Influence of stoking on the combustion of beech wood particles of different shape in an agitated bed. In: *Experimental Thermal and Fluid Science*. Vol. 95. 2018. 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2018.01.009>
- [5] Lee, M. Ch., Kim, Y. S., Rie, D. H.: Analysis of explosion characteristics of combustible wood dust in confined system using the thermal decomposition rate and mass loss rate. In: *Applied Thermal Engineering*. 109 (2016). 432 – 439.
- [6] STN ISO 1928:2003-07. Solid fuels. Determination of gross calorific value and calculation of heating value.
- [7] STN ISO 1171: 2003 (44 1378), Solid mineral fuels. Determination of ash.
- [8] Günther, B. et al.: Calorific value of selected wood species and wood products. *Wood Prod*. 2012: 70:755-757. DOI 10.1007/s00107-012-0613-z

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^{1*}, Dominik Špilák², Danica Kačíková³, Andrea Majlingová⁴

^{1,2,3,4} 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, xspilakd@is.tuzvo.sk, kacikova@is.tuzvo.sk, majlingova@tuzvo.sk

* Corresponding author: 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), nízkeho obsahu popola a nízkeho 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 τ (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 ⁻¹)
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⁻¹ (dust sample), 48,106 J·mol⁻¹ (granular sample) and 59,044 J·mol⁻¹ (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⁻¹, 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⁻¹ (vzorka z prachu), 48 106 J·mol⁻¹ (vzorka vo forme granule) a 59 044 J·mol⁻¹ (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⁻¹, 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).

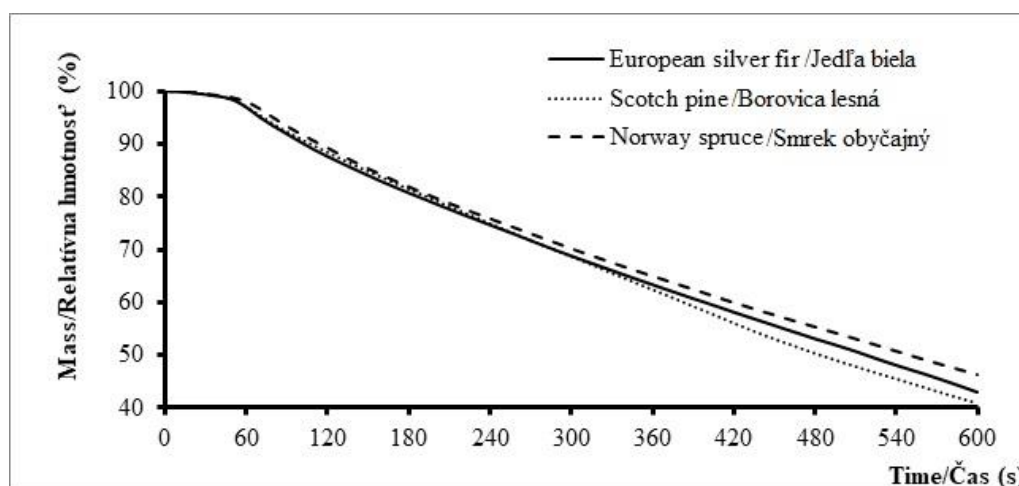


Figure 1. Mass loss of tested coniferous wood species

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].

Changes in Ash Wood Lignin during Thermal Loading Monitored by ATR-FTIR Spectroscopy

Zmeny lignínu jaseňového dreva pri termickom zaťažení ana- lyzované metódou ATR-FTIR spektroskopie

Eva Výbohová^{1*}

¹ Department of Chemistry and Chemical Technology, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovak Republic, e-mail: eva.vybohova@tuzvo.sk

* Corresponding author: eva.vybohova@tuzvo.sk

Original scientific paper

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

Abstract

Changes in chemical components of wood cause not only the changes in wood surface, but also degradation of some of its mechanical properties. The paper is focusing the changes in ash wood lignin during thermal loading monitored by ATR-FTIR spectroscopy. In this research, the samples of Common ash (*Fraxinus excelsior* L.) wood were heat treated in a laboratory oven under atmospheric pressure in the presence of air. The treatment was performed for 3 h at three different temperatures of 160, 180, and 200 °C. The changes in lignin structure due to thermal loading using ATR-FTIR spectroscopy were studied. Based on the results of the experiment, it can be concluded that even at temperatures of 160 to 200 °C there are changes in the structure of the lignin macromolecule, while the intensity of the changes increases with increasing temperature of loading. Since lignin binds to hemicelluloses (especially xylan), it can be assumed that degradation of the lignin macromolecule also results in disruption of the lignin-saccharide complex and facilitates the release of hemicelluloses.

Keywords: ATR-FTIR spectroscopy; Hardwood; Lignin; Thermal loading

1 Introduction

Wood is a natural material that can be used for many applications because of its many excellent material properties, such as a good strength to weight ratio, easy workability or aesthetic appearance. However, compared to other building materials, it also has a number of disadvantages, i.e. low resistance to heating and flammability. The thermal stability of wood depends on the proportion of chemical components in the wood species.

Wood is composed mainly of polysaccharides and lignin. These are not insulated in the wood mass, but linked together, thus forming a lignin - saccharide complex.

1 Úvod

Drevo je všestranne využiteľný prírodný materiál, a to vďaka svojim vynikajúcim materiálovým vlastnostiam, ako je napríklad dobrý pomer pevnosti k hmotnosti, ľahká opracovateľnosť alebo estetický vzhľad. V porovnaní s inými stavebnými materiálmi má však aj niekoľko nevýhod, napríklad nízku odolnosť voči ohrevu a horľavosť. Termická stabilita dreva závisí od podielu jeho chemických zložiek.

Drevo sa skladá hlavne z polysacharidov a lignínu. Tieto zložky nie sú v drevnej hmote izolované, ale sú navzájom poprepájané, čím sa vytvára tzv. lignín-sacharidový komplex. Lignín je aromatický systém s

Lignin is an aromatic system with high molecular weight and amorphous character. It is composed of phenyl propane units which are held together by ether and carbon-carbon bonds. There are three types of lignin monomers - guaiacyl (G), syringyl (S) and p-hydroxyphenylpropane (H) units [1]. These differ in the number of methoxyl groups on the aromatic ring. The content of each unit is varied with plant types. Softwood lignin is composed mainly of guaiacyl units, while hardwood lignin is composed of both guaiacyl and syringyl units. The content of lignin in wood ranging from 10% to 30%, whereby in softwoods is higher than in hardwood species [2,3].

Changes in chemical components of wood cause not only the changes in wood surface, but also degradation of some of its mechanical properties. Under high-temperature conditions, a series of complex chemical reactions take place in the wood cell wall, such as oxidation, degradation and condensation reactions [4,5]. These reactions are in progress not only in a developed fire, but also in its early stages. Even in case that wooden constructions or products are not directly affected by fire but they are only exposed to the heat from a nearby fire, the chemical components of wood may be irreversibly changed. The extent of these changes depends on conditions of thermal loading (duration and temperature) as well as on wood species.

2 Material and Methods

In this research, the samples of Common ash (*Fraxinus excelsior* L.) wood with dimensions of 32 mm × 32 mm × 120 mm (width × thickness × length) were heat treated in a laboratory oven under atmospheric pressure in the presence of air. The treatment was performed for 3 h at three different temperatures of 160, 180, and 200 °C. One group of samples was left without treatment (control sample). The dioxane lignin was isolated from 10 g of each sample in 200 ml of a dioxane-water mixture (9:1) for 5 h at the temperature of 80 °C [6]. The changes in lignin structure due to thermal loading using ATR-FTIR spectroscopy were studied. The FTIR spectra were recorded on a Nicolet iS10 FTIR spectrometer equipped with the Smart iTR attenuated total reflectance (ATR) sampling accessory with diamond crystal (Thermo

Existujú tri typy monomérov lignínu - guaiacyl (G), syringyl (S) a p-hydroxyfenylpropán (H) [1]. Tieto sa líšia počtom metoxylových skupín na aromatickom jadre. Obsah spomínaných monomérov je variabilný u jednotlivých rastlinných druhov. Lignín ihličnatých drevín sa skladá hlavne z guajacylových jednotiek, zatiaľ čo lignín listnatých drevín sa skladá približne z rovnakého podielu guajacylových a syringylových jednotiek. Obsah lignínu v dreve sa pohybuje od 10 % do 30 %, pričom v ihličnatých drevinách je vyšší ako v dreve listnatých drevín [2,3].

Zmeny chemických zložiek dreva pri termickom zaťažení spôsobujú nielen zmeny povrchu dreva, ale aj zhoršenie niektorých jeho mechanických vlastností. Pri zvýšených teplotách prebieha v bunkových stenách rad chemických reakcií, ako sú oxidačné, degradačné a kondenzačné reakcie [4,5]. Tieto reakcie prebiehajú nielen pri rozvinutom požiari, ale aj v jeho počiatočných fázach. Chemické zložky dreva sa môžu nezvratne meniť aj v prípade, že drevené konštrukcie alebo výrobky nie sú priamo zasiahnuté požiarom, ale sú vystavené iba teplu z blízkeho ohňa. Rozsah týchto zmien závisí od podmienok termického zaťaženia (čas a teplota), ako aj od druhu dreva.

2 Materiál a metódy

V tejto práci boli vzorky dreva jaseňa štíhleho (*Fraxinus excelsior* L.) s rozmermi 32 mm x 32 mm x 120 mm (šírka x hrúbka x dĺžka) termicky zaťažené v laboratórnej peci pri atmosférickom tlaku v prítomnosti vzduchu. Úprava prebiehala 3 hodiny pri troch rôznych teplotách, a to 160, 180 a 200 °C. Jedna skupina vzoriek bola ponechaná bez zaťaženia (kontrolná vzorka). Dioxánový lignín bol izolovaný z 10 g každej vzorky v 200 ml zmesi dioxán-voda (9:1) počas 5 hodín pri teplote 80 °C [6]. Zmeny v štruktúre lignínu spôsobené termickým zaťažením boli pozorované pomocou ATR-FTIR spektroskopie. FTIR spektrá boli zaznamenané na spektrometri Nicolet iS10 vybavenom Smart iTR nástavcom s diamantovým kryštálom pre meranie spektier metódou zoslabenia úplného odrazu (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA). Spektrá boli merané v rozsahu

Fisher Scientific, Madison, WI, USA). Spectra were measured in the wavenumber range from 4,000 to 650 cm^{-1} . A resolution of 4 cm^{-1} and 64 scans per sample were used. Six measurements were performed per sample and the average spectra were determined and evaluated. The OMNIC 8.0 software (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA) was used for evaluation.

3 Results and Discussion

From the comparison of FTIR spectra of dioxane lignin isolated from untreated and thermally treated wood (Figure 1) we can see the most significant changes in the wavenumber range 1,800–1,630 cm^{-1} , which is characteristic region for carbonyl and carboxyl groups. The maximum of peak, which in the case of untreated wood leaves at 1,719 cm^{-1} , shifts with increasing treatment temperature to smaller wavenumbers. In the spectra of lignin isolated from wood treated at temperature of 200 °C it leaves at wavenumber 1,709 cm^{-1} . This suggests that during thermal loading new C=O groups are formed [7]. Furthermore, the intensity of this peak noticeably increases with simultaneously decreasing in intensity of peak at 1664 cm^{-1} when treatment severity increases. The observed changes in this region of the FTIR spectra can be explained by thermal cleavage of β -arylether groups and subsequent side-chain – C=O rearrangement from α - to β -. That means increasing in non-conjugated carbonyl groups in relation to conjugated groups [8,9,10]. The ratio of intensity of its characteristic absorption bands H1719/1664 are in Table 1.

vlnočtov 4 000 - 650 cm^{-1} , pri rozlíšení 4 cm^{-1} . Pri každom meraní bolo uskutočnených 64 skenov. Každá vzorka bola analyzovaná šesťkrát, z týchto analýz boli zhotovené a vyhodnotené priemerné spektrá. Na hodnotenie sa použil softvér OMNIC 8.0 (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA).

3 Výsledky a diskusia

Porovnaním FTIR spektier dioxánového lignínu izolovaného z termicky zaťažených ako aj nezaťaženej vzorky dreva (obrázok 1) možno pozorovať najvýznamnejšie zmeny v oblasti vlnočtov 1 800–1 630 cm^{-1} , čo je charakteristická oblasť pre karbonylové a karboxylové funkčné skupiny. Maximum absorpčného pásu, ktoré sa v prípade nezaťaženého dreva objavuje pri 1719 cm^{-1} , sa so zvyšujúcou sa teplotou zaťaženia posúva smerom k nižším vlnočtom. V spektrách lignínu izolovaného z dreva zaťaženého pri teplote 200 °C sa nachádza pri vlnočte 1 709 cm^{-1} . To naznačuje, že počas termického zaťaženia sa tvoria nové C=O skupiny [7]. Okrem toho, intenzita tohto absorpčného pásu sa zreteľne zvyšuje za súčasného znižovania intenzity absorpčného pásu pri 1 664 cm^{-1} , keď sa zvyšuje intenzita termického zaťaženia. Pozorované zmeny v tejto oblasti FTIR spektier sa dajú vysvetliť štiepením β -aryléterových skupín a následným prešmykom C=O v postrannom reťazci z α - do β - polohy. To znamená zvýšenie nekonjugovaných karbonylových skupín v porovnaní s konjugovanými skupinami [8,9,10]. Pomery intenzít uvedených charakteristických absorpčných pásov H1719/1664 sú v tabuľke 1.

Table 1. Ratio of intensity of non-conjugated to conjugated carbonyl peak H_{1719/1664}

Tabuľka 1. Pomer intenzít absorpčného pásu nekonjugovanej ku konjugovanej karbonylovej skupine H_{1719/1664}

	Control	160 °C	180 °C	200 °C
H _{1719/1664}	0.800	0.871	1.111	1.438

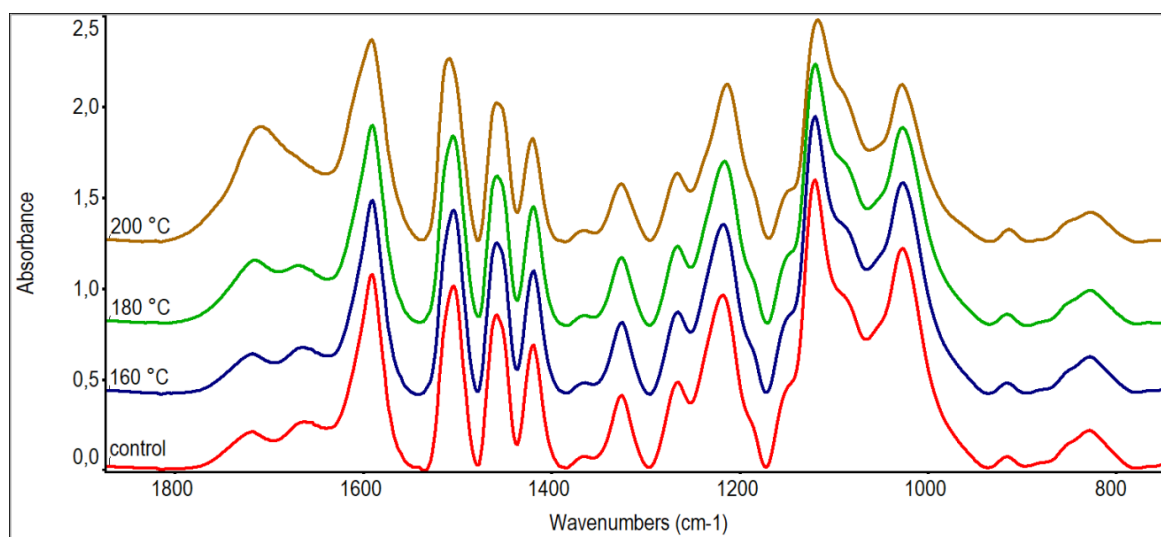


Figure 1. FTIR spectra of isolated dioxane lignin from untreated (control) and thermally treated (160 °C, 180 °C, 200 °C) ash wood

Obrázok 1. FTIR spektrá dioxánového lignínu izolovaného z nezaťaženého (control) a termicky zaťaženého (160 °C, 180 °C, 200 °C) jaseňového dreva

The characteristic absorption band for hardwoods lignin, that contains guaiacyl and syringyl units, leaves at wavenumber $1,505\text{ cm}^{-1}$. It is assigned to C=C stretching of the aromatic skeletal vibrations. The maximum of this band due to treatment shifts to about $1,509\text{ cm}^{-1}$, which is a characteristic wavenumber for softwood lignin contained mainly from guaiacyl units. This suggests the cleavage of methoxyl groups in lignin which results in a lignin more similar to softwood or the loss of syringyl units. Compared to guaiacyl units, syringyl units contains more methoxyl groups, are less condensed by C–C bonds and more easily released at high temperatures [9,11,12].

The loss of syringyl units due to thermal loading is evident also from decreasing in intensity of its other typical bands at $1,326$, and $1,121\text{ cm}^{-1}$. Table 2 shows the relative intensity of mentioned absorption bands. In other study [13] it was found that low content of methoxyl groups reduces the heat capacity (C_p) of lignin.

Charakteristický absorpčný pás lignínu listnatých drevín, ktorý obsahuje guajacylové aj syringylové jednotky, leží pri vlnočte $1\,505\text{ cm}^{-1}$. Priraduje sa vibráciám C=C väzieb v aromatickom jadre. Maximum tohto pásu sa vplyvom termického zaťaženia posúva k hodnote $1\,509\text{ cm}^{-1}$, čo je charakteristický vlnočet pre lignín ihličnatých drevín, ktorý pozostáva hlavne z guajacylových jednotiek. Tento posun naznačuje štiepenie metoxylových skupín v ligníne alebo úbytok syringylových jednotiek, v dôsledku čoho je lignín viac podobný lignínu ihličnatých drevín. V porovnaní s guajacylovými jednotkami obsahujú syringylové jednotky viac metoxylových skupín, sú menej kondenzované väzbami C-C a ľahšie sa uvoľňujú pri vysokých teplotách [9,11,12].

Úbytok syringylových jednotiek v dôsledku termického zaťaženia je zrejmy tiež z poklesu intenzity ďalších charakteristických absorpčných pásov, a to pri $1\,326$ a $1\,121\text{ cm}^{-1}$. V tabuľke 2 sú uvedené relatívne intenzity spomínaných absorpčných pásov. V inej štúdií [13] bolo zistené, že nízky obsah metoxylových skupín znižuje tepelnú kapacitu (C_p) lignínu.

Table 2. Relative intensity of absorption bands characteristic for syringyl units**Tabuľka 2.** Relatívne intenzity absorpčných pásov charakteristických pre syringylové jednotky

	Control	160 °C	180 °C	200 °C
H _{1326/1505}	0.396	0.390	0.368	0.312
H _{1121/1505}	1.582	1.504	1.419	1.202

4 Conclusions

Based on the results of the experiment, it can be concluded that even at temperatures of 160 to 200 °C there are changes in the structure of the lignin macromolecule, while the intensity of the changes increases with increasing temperature of loading. Since lignin binds to hemicelluloses (especially xylan), it can be assumed that degradation of the lignin macromolecule also results in disruption of the lignin-saccharide complex and facilitates the release of hemicelluloses.

Acknowledgments

This paper was supported by the VEGA agency of the Ministry of Education, Science, Research, and Sport of the Slovak Republic No. 1/0806/17.

References / Literatúra

- [1] Boerjan, W., Ralph, J., Baucher, M.: 'Lignin Biosynthesis', *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2003, 54, pp. 519–546
- [2] Vanholme R., Demedts B., Morreel K., Ralph J., Boerjan W.: 'Lignin Biosynthesis and Structure', *Plant physiology*, 2010, 153, pp. 895–905
- [3] Hon, D. N. S., Shiraishi, N.: 'Wood and Cellulosic Chemistry' (Marcel Dekker, 2001, 1st edn.)
- [4] Hill, C. A. S.: 'Wood Modification: Chemical, Thermal, and Other Processes', (John Wiley & Sons, 2006, 1st edn.)
- [5] Cheng, S., Huang, A., Wang, S., Zhang, Q.: 'Effect of different heat treatment temperatures on the chemical composition and structure of chinese fir wood', *BioResources*, 2016, 11, (2), pp. 4006-4016
- [6] Kačík, F., Luptáková, J., Šmíra, P., Nasswetrová, A., Kačíková, D., Vacek, V.: 'Chemical alterations of pine wood lignin during heat sterilization', *BioResources*, 2016, 11, (2), pp. 3442-3452
- [7] Chen, Y., Gao, J., Fan, Y., Tshabalala, M. A., Stark, N. M. 'Heat-induced chemical and color changes of extractive-free black locust (*Robinia pseudoacacia*) wood', *BioResources*, 2012, 7, (2), pp. 2236-2248
- [8] González-Pena M. M., Curling S. F., Hale, M. D. C.: 'On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood', *Polym. Degrad. Stabil.*, 2009, 94, (12), pp. 2184-2193
- [9] Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., Pereira, H.: 'Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR', *Maderas, Cienc. tecnol.*, 2013, 15, (2), pp. 245-258

4 Záver

Na základe výsledkov experimentu možno konštatovať, že aj pri teplotách 160 až 200 °C dochádza k zmenám v štruktúre lignínovej makromolekuly, pričom intenzita zmien sa zvyšuje so zvyšujúcou sa teplotou zaťaženia. Keďže existujú väzby medzi lignínom a hemicelulózami (najmä xylánmi), možno predpokladať, že degradáciou lignínovej makromolekuly dochádza k narušeniu lignín-sacharidového komplexu, čo napomáha uvoľňovaniu hemicelulóz.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená grantovou agentúrou MŠVVaŠ VEGA č. 1/0806/17.

- [10] Kačíková, D., Kačík, F., Bubeníková, T., Košíková, B.: 'Influence of fire on spruce wood lignin changes', *Wood research*, 2008, 4, pp. 95-103
- [11] Faix, O.: 'Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy', *Holzforschung*, 1991, 45, (1), pp. 21-27
- [12] Tuong, V. M., Li, J.: 'Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of acacia hybrid wood', *BioResources*, 2010, 5, (2), pp. 1257-1267
- [13] Tarasov, D., Leitch, M., Fatehi, P.: 'Lignin–carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review', *Biotechnol Biofuels*, 2018, 11, pp. 269.

Sorbents Evaluation Using Progressive Methods

Hodnotenie sorbentov prostredníctvom progresívnych metód

Martin Zachar^{1*}, Miroslav Mojžiš², Danica Kačíková³

^{1,2,3} Department of Fire Protection, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, Slovakia, e-mail: zachar@tuzvo.sk, xmojzis.86@is.tuzvo.sk, kacikova@tuzvo.sk

* Corresponding author: zachar@tuzvo.sk

Original scientific paper

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

Abstract

The paper is focusing the comparison of the sorption capacities of currently most commonly used sorbents by the Fire and Rescue Corps in Slovakia, i.e. Absodan plus, Expanded perlite, Eko dry plus and Reo Amos. The sorption capacity was determined in accordance with ASTM F726-2012 and the real sorption capacity on concrete and asphalt surfaces. The results showed that when testing the sorption capacity of sorption substances used for disposal of petroleum substances, it is important whether we focus on values of the maximum sorption capacity determined in accordance with ASTM F726, or on the real sorption capacity on rigid surface, in our case asphalt and concrete, for which the sorption values are of a lower order (10 – 16 % for Absodan plus, 1 – 4 % for Ex perlit, 12 – 17 % for Eco dry plus and 39 – 25 % for Reo Amos) compared to the maximum sorption capacity.

Keywords: Sorbents; Engine oil; Diesel fuel; Sorption capacity

1 Introduction

Nature protection is currently highly topical issue. Substantial sources of pollution include crude oil and its products mainly hydrocarbon fuels, lubricants and plastic products. As a source of environmental pollution (natural or industrial) we also consider traffic accidents accompanied by leaking operating fluids from cars. Pursuant to the legislation, operating fluids belong among dangerous substances that must be captured when leaking and subsequently ecologically disposed of. Sorbents are used to capture those dangerous substances. Loose sorbents are used as the main means of disposing of petroleum products such as fuels (petrol or diesel fuel) and lubricants (engine, gear or hydraulic oil) leaked from vehicles on a rigid surface [2,3,8]. Sorption capacity is one of the most monitored parameters of sorbents [4,5].

1 Úvod

Ochrana životného prostredia je vysoko aktuálna problematika súčasnosti. Medzi nezanedbateľné zdroje znečistenia patrí ropa ako samotná surovina a jej produkty, kde môžeme zaradiť hlavne uhl'ovodíkové palivá, mazivá a plastové výrobky. Ako zdroj znečistenia prostredia (prírodného alebo industriálneho) radíme aj dopravné nehody, pri ktorých dochádza k úniku prevádzkových kvapalín automobilov. V zmysle legislatívy prevádzkové kvapaliny radíme medzi nebezpečné látky, ktoré je pri ich úniku nutné zachytiť a následne ekologicky zlikvidovať. Na zachytávanie nebezpečných látok sa využívajú sorbčné látky. Sypké sorbenty sa využívajú ako hlavné prostriedky pri likvidácii uniknutých ropných produktov, ako sú pohonné hmoty (benzín a nafta) a mazivá (motorový,

The aim of this contribution was to compare the sorption capacity determined in accordance with ASTM F726-2012 and the real sorption capacity on concrete and asphalt surfaces.

2 Material and Methods

When testing the sorption capacity, we used engine oil 10W 40, diesel fuel and currently most commonly used sorbents by the Fire and Rescue Corps, i.e. Absodan plus, Expanded perlite, Eko dry plus and Reo Amos.

The sorption capacity was stated by the standard testing method of sorption properties of adsorbents ASTM F726 [6]. The mentioned testing method refers to the laboratory testing of sorbents' properties to remove oil substances and other floating, non-soluble liquids that do not form emulsions.

The tested sorption materials were conditioned at 23 ± 4 °C and a relative humidity of $70 \% \pm 20\%$ for 24 h before the actual testing as per ASTM F726. Every measurement was repeated three times as stated in the standard [6].

3 Results and Discussion

In Figure 1, it can be seen that the sorption capacity of the sorbent Reo Amos is the highest of all evaluated sorbents, with a value of 9.24 (g/g) for engine oil is higher than the sorption capacity of sorbent for diesel fuel with a value of 8.52 (g/g). In case of the Eko dry plus sorbent, the sorption capacity is also higher for sorbed oil than diesel fuel. Contrary to that, the sorption capacity of sorption materials Ex perlit and Absodan plus was higher for diesel fuel than engine oil. Ex perlit reached a value of the sorption capacity for oil 3.33 (g/g).

prevodový a hydraulický olej) z dopravných prostriedkov na pevnom povrchu [2,3,8]. Medzi hlavné sledované parametre pri sorbčných látkach patrí hlavne sorbčná kapacita sorbentov [4,5].

Cieľom bolo porovnanie sorbčnej kapacity stanovenej v zmysle ASTM F726-2012 a reálnej sorbčnej kapacity na betónovom a asfaltovom povrchu.

2 Materiál a metódy

Pri testovaní bol použitý motorový olej 10W 40, motorová nafta a v súčasnosti najčastejšie používané sorpčné látky v HaZZ, medzi ktoré patrí Absodan plus, Expandovaný perlit, Eko dry plus a Reo Amos.

Sorpčná kapacita bola stanovená štandardnou testovacou metódou sorpčných vlastností adsorbentov - ASTM F726 [6]. Spomenutá testovacia metóda sa vzťahuje na laboratórne testovanie vlastností sorbentov používaných na odstránenie ropných látok a iných plávajúcich nerozpustných kvapalín, ktoré netvorí emulzie.

Testované sorpčné materiály boli kondicionované pri 23 ± 4 °C a relatívnej vlhkosti $70 \% \pm 20 \%$ počas 24 h pred skutočným testovaním podľa ASTM F726. Každé meranie sa opakovalo trikrát, ako sa uvádza v norme [6].

3 Výsledky a diskusia

Na obr. 1 môžeme vidieť, že sorpčná kapacita sorbentu Reo Amos je najvyššia z pomedzi všetkých hodnotených sorbentov, s hodnotou 9,24 (g/g) pre motorový olej je vyššia ako sorpčná kapacita sorbentu na motorovú naftu s hodnotou 8,52 (g/g). Taktiež v prípade sorbentu Eko dry plus bola sorpčná kapacita vyššia na sorbovaný olej ako naftu. Naopak pri sorpčných látkach Ex perlit a Absodan plus bola sorpčná kapacita vyššia pri motorovej nafte ako pri motorovom oleji. Ex perlit mal hodnotu sorpčnej kapacity pre olej 3,33 (g/g).

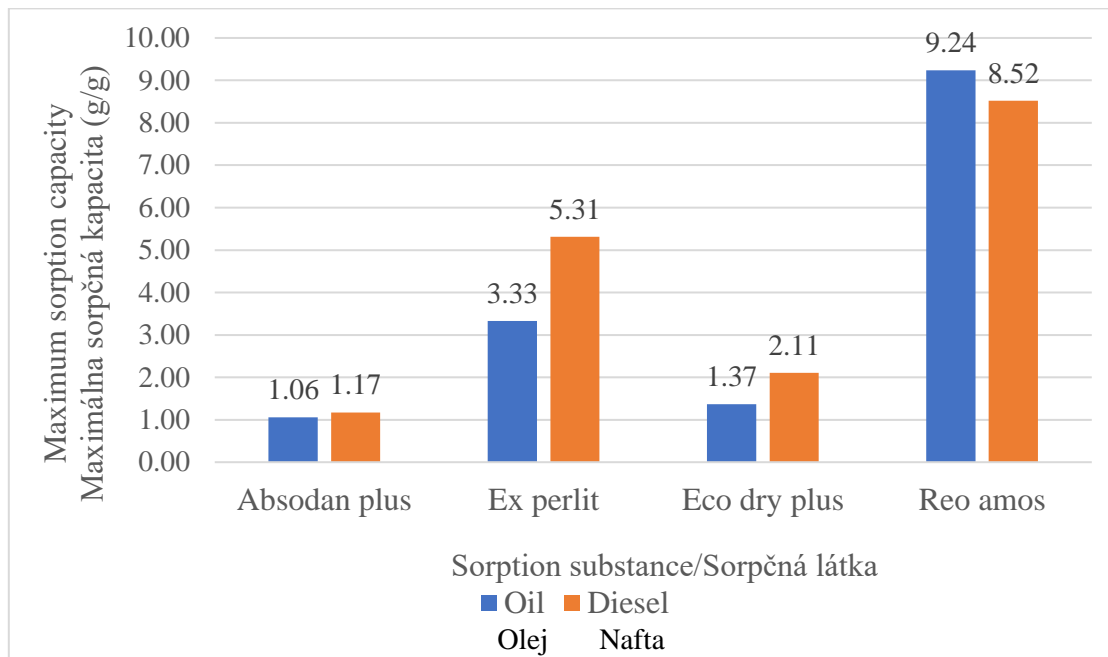


Figure 1. Maximum sorption capacity of sorbents in accordance with ASTM F726

Obrázok 1. Maximálna sorpčná kapacita sorbentov podľa ASTM F726

Similar result for expanded perlite (2 - 4 g/g) is reported by [7]. The lowest sorption capacity for oil and diesel fuel had Absodan plus with a value of 1.06 (g/g). Even lower sorption capacity of Absodan plus (approx. 0.52 g/g for used oil, 0.50 g/g for biodiesel and 0.41 g/g for Verva - diesel) was reported by [1], who tested sorption capacity of zeolites based sorbents. These differences in the sorbents tested by us can be possibly explained by different structure of sorbents that relates to the sorption ability (adsorption / absorption). Sorbents have different structure which can be decisive for the sorption capacity for petroleum products. Contrary to larger pore surface (mesopore surface area) which strongly correlates with the oil sorption capacity, it seems that specific surface area does not affect oil sorption [1].

The real sorption capacity was determined based on testig procedure proposed by us. On a platform with concrete and asphalt surface with dimensions (600 x 600 mm) with an area of 3,600 cm², 50g of petroleum substance (petrol or diesel) was applied, and was let to spill spontaneously over the surface for 2 min ± 15 s. Subsequently, a sorbent was applied on the surface, the sorbent weight was adjusted according to the maximum sorption capacity determined in line with ASTM F726.

Podobný výsledok pre expandovaný perlit (2 - 4 g/g) uvádzajú aj Teas et al. (2001). Najnižšiu sorpčnú kapacitu na olej aj naftu mal Absodan plus s hodnotou 1,06 (g/g). Ešte nižšiu sorpčnú kapacitu Absodanu plus (približne 0,52 g/g pre použitý olej, 0,50 g/g pre bionaftu a 0,41 g/g pre Verva - nafta) uvádza [1], ktorí testovali sorpčnú kapacitu sorbentov na báze zeolitov. Možným vysvetlení týchto rozdielov pri nami testovaných sorbentov môže byť odlišná štruktúra sorbentov, ktorá súvisí so schopnosťou sorbovať (adsorpcia / absorpcia). Sorbenty majú rôznu štruktúru, čo môže byť rozhodujúce pre sorpčnú kapacitu ropných produktov. Na rozdiel od povrchu väčších pórov (plocha povrchu mezopórov), ktorý silne koreluje so sorpčnou kapacitou olejov, sa zdá, že špecifická povrchová plocha neovplyvňuje sorpciu olejov [1].

Reálna sorpčná kapacita bola stanovená na základe nami navrhnutého testovacieho postupu. Na platňu z betónovým a asfaltovým povrchom s rozmermi (600 x 600 mm) o ploche 3 600 cm² sa aplikovalo 50 g ropnej látky (benzín, resp. nafta), ktorá sa nechal samovoľne rozliefť po povrchu po dobu 2 min ± 15 s. Následne sa na povrch aplikovala sorpčná látka, hmotnosť sorbentu bola upravená podľa maximálnej sorpčnej kapacity stanovenej v zmysle ASTM 726.

To the spilled petroleum substance a sorbent was applied and let to act for 1 minute \pm 15 s. Subsequently, the sorbent was mixed together with petroleum substance and it was again let to act for 1 min \pm 15 s. This procedure (mixing of petroleum substance and sorbent on the testing surface) was repeated 3 times. The sorbent was then collected and weighed.

Figure 2 shows the real sorption capacity of sorbents on asphalt and concrete surface. Based on the mentioned values, it is evident that the Reo amos sorbent has the highest value of the real sorption capacity of all sorbents, regardless of sorbed substance (oil on asphalt 5.63 g/g and oil on concrete 5.15 g/g) or type of surface (diesel fuel on asphalt surface 6.41 g/g and diesel fuel on concrete surface 6.63 g/g). Absodan plus and Eco dry plus can be included among sorbents with low sorption capacity. The lowest value of the real sorption capacity was found for Absodan plus for oil on concrete surface 0.98 g/g and also for Eco dry plus 1.15 g/g. In terms of the real sorption capacity, it can be concluded that the Ex perlit sorbent on asphalt surface is more suitable for sorption of diesel fuel 5.08 g/g than sorption of oil 2.91 g/g. The measurement shows that Ex perlit has higher sorption capacity for diesel fuel than for oil, like Reo Amos.

Na rozliatu ropnú látku sme aplikovali sorpčnú látku a nechali pôsobiť 1 min \pm 15 s. Následne bol sorbent premiešaný spolu s ropnou látkou na povrchu a znovu bol ponechaný 1 min \pm 15 s sorbovať. Tento postup premiešania (ropnej látky a sorbentu na skúšobnom povrchu) bol zopakovaný 3 krát. Následne bol sorbent zozbieraný a odvážený.

Na obr. 2 môžeme vidieť, reálnu sorpčnú kapacitu sorbentov na asfaltovom a betónovom povrchu. Z uvedených hodnôt je zjavné, že sorbent Reo amos má spomedzi všetkých sorbentov najvyššiu hodnotu reálnej sorpčnej kapacity a to bez ohľadu na sorbovanú látku (olej na asfalte 5,63 g/g a olej na betóne 5,15 g/g) alebo druh povrchu (nafta na asfalte 6,41 g/g a nafta na betóne 6,63 g/g). Medzi sorbenty s nízkou sorpčnou kapacitou môžeme zaradiť Absodan plus a Eco dry plus. Najnižšiu hodnotu reálnej sorpčnej kapacity sme stanovili pre Absodan plus pre olej na betónovom povrchu 0,98 g/g a taktiež Eco dry plus 1,15 g/g. Z pohľadu reálnej sorpčnej kapacity pri sorbente Ex perlit na asfaltovom povrchu sme dospeli k záverom, že je vhodnejší pri sorbovaní motorovej nafty 5,08 g/g ako pri sorbovaní oleja 2,91 g/g. Z uvedených meraní vyplýva, že Ex perlit má vyššiu sorpčnú kapacitu pri nafte ako pri oleji, podobne ako Reo Amos.

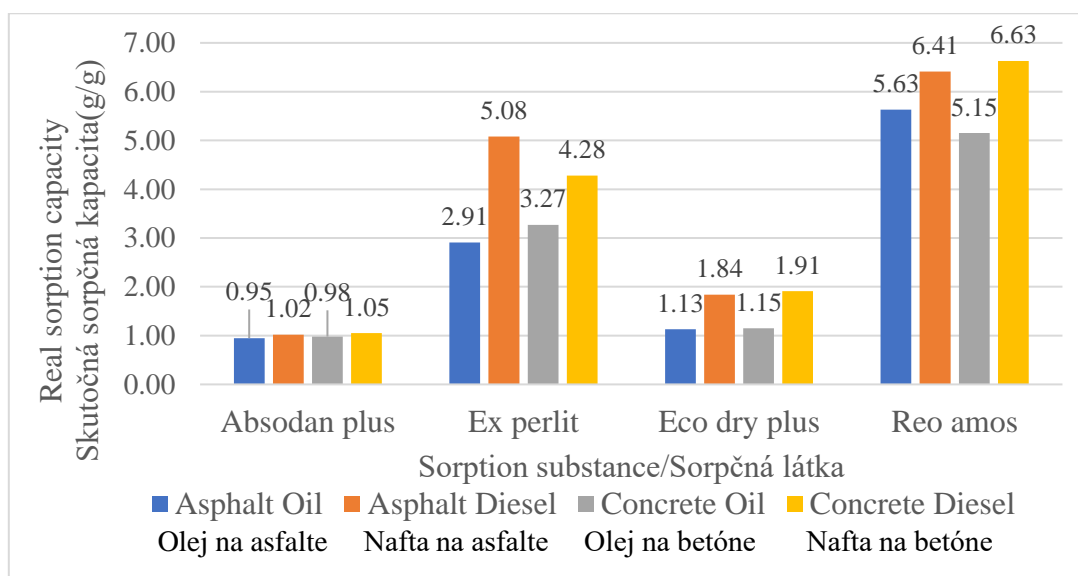


Figure 2. Real sorption capacity of sorbents on asphalt and concrete surface

Obrázok 2. Reálna sorpčná kapacita sorbentov na asfaltovom a betónovom povrchu

4 Conclusions

Our measurements show that when testing the sorption capacity of sorption substances used for disposal of petroleum substances, it is important whether we focus on values of the maximum sorption capacity determined in accordance with ASTM F726, or on the real sorption capacity on rigid surface, in our case asphalt and concrete, for which the sorption values are of a lower order (10 – 16 % for Absodan plus, 1 – 4 % for Ex perlit, 12 – 17 % for Eco dry plus and 39 – 25 % for Reo Amos) compared to the maximum sorption capacity.

Sorbents are used to capture oil product leaks in general, their wide application predetermines them for quick and effective intervention in traffic accidents, and our results confirm the suitability of their use on the asphalt surface, where comparable results were achieved between maximum and real sorption capacity. By the use of suitable sorbents in the escape of dangerous liquids, e.g. the use of automotive fluids in road accidents is a major benefit for ecology and the environment, but is not least important for their subsequent ecological disposal.

Acknowledgment

This work was supported by the KEGA agency of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic, project no. KEGA 030UMB-4/2017.

References / Literatúra

- [1] Bandura, L., et al.: Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup. *Fuel*, 2015, 147: 100-107.
- [2] Cojocar, C; et al.: Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: Application of artificial neural network modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 384.1: 675-684.
- [3] Košík, Š.: Likvidácia ekologických havárií. In *Spravodajca – Protipožiarna ochrana a záchranná služba*. ISSN 1335-9975, 2005, Roč. 36, č. 3, s. 18 – 20.
- [4] Lee, P.; et al.: Phase-selective sorbent xerogels as reclamation agents for oil spills. *Langmuir*, 2013, 29.18: 5617-5621.
- [5] Liu, H., et al.: Surperhydrophobic polyurethane foam modified by graphene oxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130.5: 3530-3536.

4 Záver

Z našich meraní vyplýva, že pri hodnotení sorpčnej kapacity sorpčných látok používaných pri likvidácii ropných produktov zohráva dôležitú úlohu, či sa zameriame na hodnoty maximálnej sorpčnej kapacity stanovené podľa ASTM F726, alebo na reálnu sorbčnú kapacitu na pevnom povrchu, v našom prípade asfalt a betón, kde sú hodnoty sorpcie rádovo nižšie v intervale (10 – 16 % pri Absodane plus, 1 – 4 % pri Ex perlite, 12 – 17 % pri Eco dry plus a 39 – 25 % pri Reo Amos), oproti maximálnej sorpčnej kapacite.

Sorpčné látky sa využívajú na zachytenie únikov ropných produktov vo všeobecnosti, ich široké uplatnenie ich predurčuje na rýchli a efektívny zásah pri dopravných nehodách, aj naše výsledky potvrdzujú vhodnosť ich použitia na asfaltovom povrchu, kde boli dosiahnuté porovnateľné výsledky medzi maximálnou a reálnou sorpčnou kapacitou. Nasadením vhodných sorpčných látok pri úniku nebezpečných kvapalín, napr. prevádzkový kvapalín automobilov pri dopravných nehodách je veľkým prínosom pre ekológiu a životné prostredie, v neposlednom rade je však dôležitá ich následná ekologická likvidácia.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Kultúrnou a edukačnou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky projekt č. KEGA 030UMB-4/2017.

[6] Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents for use on Crude Oil and Related Spills, ASTM F726, 2012.

[7] Teas, Ch., et al.: Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. Desalination, 2001, 140.3: 259-264.

[8] Vlaev, L., et al.: Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42.6: 957-964.

Guide to Authors

The Authors guarantee that the paper is original and fully in correspondence with the scope of the *ΔDelta* journal. They are also responsible for the language, terminological and metrological consistency of their papers. Both American and British usage is accepted, but not a mixture of these.

The **Corresponding author** must be familiar with the *ΔDelta* journal's publication ethics. He is solely responsible for communication with the journal and managing communication between the co-authors.

The scientific papers are reviewed by a minimum of two reviewers.

All papers are subject to proof-reading. The editors will require authors to modify the text in the light of the recommendations made by reviewers and they reserve the right to suggest text improvements.

Paper submitting

The Authors should upload their submission directly to the *ΔDelta* journal editorial system website. To submit your paper, use the following link: <http://194.160.170.33/index.php/delta>

Paper text formatting

The papers submitted shall consist of no more than 10 A4 sheets including both language mutation of the paper, tables and figures. To write your paper, use the Delta journal paper template. Longer papers should be separated to two or more parts.

Proof-reading process

Before publishing, the paper will be sent to the author for revisions accepting all the reviewer's requirements and recommendations. The revised paper, together with the list of corrections made and the subscribed form for the transfer of copyrights from the author to the publisher, should be sent back to the Editor's Office in specified time.

Offprints

Corresponding author will receive 1 print copy of the journal on request. The electronic form of the journal is published at the journal website.

Pokyny pre autorov

Autori zodpovedajú za originalnosť článku a jeho súlad so zameraním časopisu *ΔDelta*. Autori sú zodpovední aj za jazykovú, terminologickú a metrologickú konzistenciu svojich článkov. Akceptovaná je britská aj americká angličtina, avšak nie ich kombinácia..

Korešpondujúci autor je povinný oboznámiť sa s etikou publikovania časopisu u *ΔDelta*. Je výhradne zodpovedný za komunikáciu s časopisom a so spoluautormi.

Vedecké články sú recenzované minimálne dvomi recenzentmi.

Všetky články podliehajú dodatočným úpravám. Redakcia od autorov vyžaduje, aby upravili text na základe odporúčaní recenzentov a vyhradzuje si právo navrhovať vylepšenie textu.

Podanie článku

Autori nahrávajú svoje príspevky priamo na webovú stránku redakčného systému časopisu *ΔDelta*. Pre podanie článku použite nasledovný link: <http://194.160.170.33/index.php/delta>.

Formátovanie textu článku

Rozsah článku je najviac 10 strán, a to vrátane oboch jazykových mutácií článku (anglický jazyk a materinský jazyk prvého autora), tabuliek a obrázkov. Pre písanie článku použite šablónu pre písanie príspevkov časopisu *ΔDelta*. Dlhšie príspevky je potrebné rozdeliť na dve alebo viac pokračujúcich častí.

Ďalšie úpravy článku

Príspevok bude pred zverejnením zaslaný autorovi na kontrolu a opravu v zmysle požiadaviek recenzentov. Opravený príspevok, spolu so zoznamom (popisom) vykonaných opráv a vyplneným a podpísaným formulárom obsahujúcim súhlas s prevodom autorských práv od autora na vydavateľa, je potrebné poslať späť do redakcie v stanovenom termíne.

Autorské výtlačky

Korešpondujúci autor obdrží na požiadanie jednu tlačенú kópiu časopisu. Elektronická forma časopisu je zverejnená na webovej stránke časopisu.

