

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Кропотова Светлана Сергеевна

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ОТДЕЛОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗГОРАНИЯХ В ПОМЕЩЕНИЯХ**

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук, профессор
Стрижак Павел Александрович

Томск – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИНЦИПАХ РАННЕЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ	18
1.1. Основные характеристики материалов, влияющих на условия воспламенения и динамику горения	25
1.2. Локализация термического разложения и горения материалов.....	29
Выводы по первой главе	39
ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИ РАЗНЫХ ИСТОЧНИКАХ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ	42
2.1. Теплофизические характеристики	43
2.2. Термокинетические константы термического разложения материала	62
2.3. Состав газообразных продуктов термического разложения материалов	76
Выводы по второй главе	90
ГЛАВА 3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ	93
3.1. Использование газоаналитического оборудования	93
3.2. Анализ FTIR-спектров газообразных продуктов термического разложения горючих материалов	103
3.3. Применение прогностической модели	114
3.4. Локализация термического разложения и горения материалов.....	134
3.4.1. Взаимодействие жидкостей с пиролизующимся материалом	135
3.4.2. Концентрации газов при свободном горении материалов	138
3.4.3. Концентрации газов при тушении горючих материалов огнетушащими составами	141
3.4.4. Относительные показатели эффективности огнетушащих составов	147
3.5. Практические рекомендации по использованию результатов исследований	151
Выводы по третьей главе.....	156
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	159

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	162
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	165
ПРИЛОЖЕНИЕ А	183
Результаты интеллектуальной деятельности по теме диссертации.....	183

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Согласно статистическим данным [1–6], наибольшее количество пожаров, характеристиками которых можно эффективно управлять путем ввода в эксплуатацию систем пожаротушения с заранее установленными параметрами, происходит в зданиях жилого сектора и транспортных средствах (в частности, на различных судах, подводных лодках). По всему миру за 2019 год количество пожаров в зданиях составило 867059, на транспортных средствах – 330722 [1–6]. При этом по данному показателю Россия и США занимают первые позиции в мире (711560 и 121624 пожаров [1–6], соответственно). Наиболее пожароопасными объектами являются здания жилого сектора (более 71% от общего числа пожаров). Основными причинами возгораний являются нарушения правил пожарной безопасности, недостатки систем пожаротушения и пожарной сигнализации, несоответствующее категориям помещения обслуживание [1–6]. В связи с этим обеспечение пожарной безопасности зданий различного назначения на сегодняшний день является актуальной научно-технической проблемой. Проводятся научные исследования по оценке пожарной опасности жилых и производственных помещений, разрабатываются новые методы предотвращения и тушения возгораний [7,8].

Для обеспечения необходимых противопожарных мер важно повысить эффективность систем пожаротушения и идентификации возгораний. Современные технологии имеют некоторые ограничения. Так, например, исследования [9–13] указывают на достаточно существенные недостатки систем пожаротушения. В частности, большинство систем, установленных в здании для обнаружения возгорания, используют данные с пожарных извещателей (тепловых, дымовых, комбинированных), точность и инерционность обнаружения очага возгорания которыми зачастую недостаточна [11,13]. Для повышения точности идентификации пожара помимо пожарных датчиков используют специализированные системы алгоритмического анализа изображений. Однако в [10,11] обосновано, что точность срабатывания таких систем не всегда высокая, что

обусловлено задержками обнаружения очага горения, большим объёмом вычислений алгоритмов обнаружения, а также ручным и автоматическим извлечением данных с изображений. Системы, в которых используются алгоритмы, заданные на основе правил машинного обучения с применением изображений, не всегда могут адаптироваться к быстрым изменениям среды. Соответственно, не выполняются требования, связанные с оперативностью идентификации очага пожара. В связи с этим актуальность приобретают вопросы увеличения входных данных (в виде дополнительных факторов, идентифицирующих возгорание) систем пожаротушения на ранней стадии пожара.

К основным факторам, характеризующим поведение горючих материалов в условиях пожара, можно отнести механические, физические (в том числе плотность, пористость, влагопоглощение), теплофизические (теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность) и термокинетические свойства, а также свойства, отражающие пожарную опасность материалов (горючесть, тепловыделение, дымообразование, интенсивность образования токсичных продуктов горения, распространение пламени по поверхности материала) [14].

В изучении пожароопасных характеристик горючих материалов достигнут большой прогресс. В частности, Коневым Э.В. [15], Валендиком Э.Н. и Гевелем Н.Ф. [16] изучены состав и концентрации продуктов горения природных горючих материалов. В трудах Гришина А.М., Зимы В.П., Кузнецова В.Т., Скорика А.И. [17], Палецкого А.А., Гончикжапова М.Б., Коробейничева О.П. [18], Барановского Н.В. [19], Гомана П.Н. установлены кинетические параметры пиролиза горючих материалов, определены его основные стадии (выход связанной воды; выход летучих продуктов термического разложения материалов и образование углеродистого остатка).

Аналізу измерений характеристик очагов горения в условиях пожара посвящены научные труды Zhang X. [20], Zhou A. [21], Копылова Н.П., Хасанова И.Р. [22], Салганского Е.А. [23]. Изучены особенности процесса горения строительных и отделочных материалов при различных условиях внешней среды, а также условий распространения пожара между объектами. В справочнике [14]

представлены данные о пожаровзрывоопасных свойствах более 6500 веществ и материалов, используемых в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической, газоперерабатывающей, медицинской, деревоперерабатывающей и др. Особенно можно выделить научно-исследовательскую деятельность ФГБУ ВНИИПО МЧС России [24–28], которым проводятся прикладные научно-исследовательские, опытно-конструкторские работы по проблемам предупреждения и тушения пожаров, изучению процессов самовозгорания веществ и материалов и тушению последних специализированными огнетушащими составами [24–28]. Однако все еще недостаточно экспериментальных и теоретических исследований, результаты которых могут быть использованы при описании процессов тепломассопереноса, предшествующих воспламенению горючих строительных и отделочных материалов, а также в системах оценки пожарной опасности.

Большинство традиционных методов обнаружения возгорания основаны на использовании пожарных извещателей, срабатывающих при превышении температуры в контролируемой зоне, образовании дыма, появления пламени [29–34]. Однако сигнал от таких датчиков поступает при уже интенсивном дымообразовании и распространении пламени по площади помещения. В таком случае значительный ущерб от возгорания неизбежен. Таким образом, тушение пожара начинается уже после его распространения на большие площади, соседние этажи или даже здания. Кроме того, зачастую в помещениях в режиме реального времени контролируется лишь один из перечисленных факторов (как правило, появление дыма). Такой способ предупреждения возгораний приводит к большому количеству ложных срабатываний. Перспективным направлением в области обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений является обнаружение возгорания материала на ранней стадии (стадии тления, характеризующейся беспламенным горением и небольшим выделением тепла) по анализу химического состава воздуха контролируемого помещения, а именно концентраций газообразных продуктов горения [29–30]. Эффективность такого подхода обусловлена тем, что датчики газа позволяют обнаружить возгорание на начальной

стадии, так как газообразные продукты (в частности, оксид и диоксид углерода) горения являются неизбежным фактором пожара, время образования которых существенно меньше по сравнению со временем возникновения других характеристик пожара – дыма, пламени и высокой температуры. Изучение тенденций изменения газообразных выбросов, образующихся при термическом разрушении и горении твердых материалов, является фундаментальным шагом к изучению диапазонов выделения летучих соединений, которые поддерживают воспламенение и горение материала. На сегодняшний день данных по диапазонам концентраций газов, выделяющихся на стадии термической деструкции последних, недостаточно для разделения зданий и помещений по категориям пожарной опасности, выделения особенностей возникновения горения потенциально горючих материалов, а также разработки физических и математических моделей тепломассопереноса для прогнозирования критических условий инициирования термического разложения, последующих возгораний и пожаров.

Экспериментальные исследования процессов тепломассопереноса, возникающих на ранних стадиях возникновения горения, а также свойств потенциально горючих материалов с учетом неоднородности последних (их типа, влажности, плотности, пористости, размеров элементов и др.) позволят выявить ключевые особенности протекания данных процессов и их характеристики при различных параметрах внешней среды. Полученные закономерности целесообразно использовать для создания новых или усовершенствования существующих систем прогноза пожарной опасности в изолированных от внешней среды помещениях, поиска эффективных методов тушения пожаров, выявления наиболее пожароопасных участков, а также для разработки теоретических основ классификации потенциально горючих материалов помещений. Особенно актуальным представляется использование экспериментально определенных пожароопасных свойств материалов в математической модели тепломассопереноса, позволяющей прогнозировать средние значения параметров состояния среды в помещении для любого момента развития пожара.

Перечисленные направления имеют особое значение для развития технологий предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций техногенного характера, входящих в перечень критических технологий Российской Федерации.

Цель диссертационной работы – определение необходимых условий для ранней идентификации и локализации термического разложения строительных и отделочных материалов на базе результатов экспериментальных исследований взаимосвязанных процессов тепломассопереноса при возгораниях в помещениях.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Сравнительный анализ известных способов раннего обнаружения термического разложения и пламенного горения в помещениях, обоснованный выбор номенклатуры типичных строительных и отделочных материалов, разработка методик и стендов для проведения исследований процессов тепломассопереноса с учетом физико-химических превращений.

2. Экспериментальное определение свойств типичных горючих строительных и отделочных материалов с дальнейшим созданием информационной базы экспериментальных данных со значениями теплофизических характеристик и констант термического разложения материалов с учетом неоднородности их состава.

3. Регистрация характеристик очага возгорания на начальной стадии термического разложения материалов и перехода к пламенному горению: особенностей выделения газообразных продуктов термического разложения для каждого из группы использованных строительных и отделочных материалов, а также минимальных температур и тепловых потоков, при которых данные продукты достоверно регистрируются газоаналитическим оборудованием.

4. Исследование влияния температуры внешней среды, массы и типа материала, а также его огнезащитной обработки на диапазоны концентраций газообразных продуктов термического разложения и пламенного горения.

5. Обоснование возможности ранней идентификации возгораний материалов по результатам регистрации газообразных продуктов их термического разложения.

6. Определение характеристик процессов тепломассопереноса, происходящих на ранних стадиях взаимодействия огнетушащих составов с материалом при подавлении его термического разложения.

7. Разработка рекомендаций по использованию полученных результатов для повышения пожарной безопасности зданий и сооружений.

Научная новизна работы. По результатам экспериментальных исследований получены зависимости коэффициентов теплопроводности, удельной теплоемкости, температуропроводности, энергии активации и предэкспоненциального множителя от размеров частиц и плотности слоя горючего материала. При исследовании термокинетических констант показано, что наибольшие значения энергии активации зарегистрированы при минимальной плотности и максимальной дисперсности измельченного горючего материала. Обоснована возможность идентификации очага возгорания и типа доминирующего в очаге материала по концентрациям газов в продуктах термического разложения и горения, а также по совокупности численных значений скоростей изменения температур и концентраций. Сформулированы рекомендации по применению газоаналитического оборудования при идентификации продуктов термического разложения и пламенного горения материалов на ранних стадиях пожаров в помещениях с целью их эффективного подавления. Обосновано, что получение своевременной информации о доминирующем материале в очаге горения позволит определить условия подачи огнетушащей жидкости с рациональной плотностью орошения. Установлены необходимые и достаточные для эффективного тушения разлагающихся материалов способы подачи воды и огнетушащих составов на ее основе.

Теоретическая значимость работы. Результаты выполненных экспериментальных и численных исследований процессов тепломассопереноса представляют новые знания об условиях и характеристиках локализации термического разложения строительных и отделочных горючих материалов для наиболее частых по статистике причин возгораний: неосторожное обращение с огнем, нарушение правил эксплуатации нагревательного оборудования.

Экспериментально установленные факторы, характеризующие поведение материалов на начальных стадиях термического разложения, а также тенденции изменения газообразных продуктов их термического разложения, являются основой для разработки математической модели тепломассопереноса, позволяющей прогнозировать условия, предшествующие пожарам в помещениях.

Практическая значимость работы. Полученные результаты экспериментальных исследований процессов тепломассопереноса, а также сформулированные заключения и аппроксимационные выражения являются основами разработки новых и совершенствования применяющихся в настоящее время технологий, направленных на повышение пожарной безопасности зданий и сооружений. К ним относятся технологии: определения потенциально пожароопасных участков; обнаружения и тушения возгораний в зданиях и помещениях различного назначения, тушения пожаров тонкораспыленной водой. Возможна настройка параметров активации и приостановки работы системы пожаротушения по показателям группы сенсоров с целью снижения расхода воды и предотвращения чрезмерного заливания площади помещения. Практическая значимость диссертации подтверждена полученными патентами и свидетельствами о государственной регистрации программ для ЭВМ. Разработана группа технических решений в области пожарной безопасности в виде способов ранней идентификации возгораний строительных и отделочных материалов в помещениях по характеристикам работы комбинации технических средств разного назначения: тепловые и дымовые пожарные извещатели, газоаналитическое и видеорегистрирующее оборудование, с использованием которых осуществляется контроль изменения во времени концентраций CO , CO_2 , O_2 и других компонентов газовой среды, а также температуры в зоне регистрации.

Методология и методы исследования. Для определения теплофизических характеристик (температуропроводности, теплопроводности и удельной теплоемкости) материалов использовался метод лазерной вспышки (система «DLF-1200 TA Instruments»). Термокинетические константы термического разложения материалов определены с использованием термоанализатора «NETZSCH STA

449F3». Изучение состава газообразных продуктов термического разложения и горения материалов проводилось с использованием ИК-спектрометрии и газоаналитического оборудования. Для численного исследования термического разложения материалов в изолированном пространстве использовалось программное обеспечение COMSOL Multiphysics.

Положения и основные результаты, выносимые на защиту:

1. Основными факторами, влияющими на теплофизические характеристики твердых материалов, являются: пористость, плотность, размеры дисперсной фазы. В частности, теплопроводность образцов древесины возрастает на 40–47 % при повышении плотности с 750 кг/м^3 до 1120 кг/м^3 , и на 30–35 % с ростом размеров частиц материала с 60 мкм до 150 мкм. Получены математические выражения для прогнозирования значений теплофизических характеристик материалов при изменении выделенных свойств в диапазонах, соответствующих промышленным приложениям.

2. Плотность слоев материалов оказывает более существенное влияние на термокинетические константы их термического разложения по сравнению с пористостью и размерами частиц дисперсной фазы. Зарегистрировано увеличение энергии активации на 4–34 % при повышении размеров частиц от 60 мкм до 140 мкм и изменение энергии активации на 4–41 % при повышении плотности образца с 206 кг/м^3 до 955 кг/м^3 .

3. С применением газоаналитических систем на основе электрохимических и оптических анализаторов, спектрометров и промышленных сенсоров определены скорости и длительности изменения концентраций продуктов термического разложения и пламенного горения древесины, линолеума, ДСП, ДВП, ПВХ, пластика и других строительных и отделочных материалов в помещениях. Полученные данные обосновывают возможность использования газового состава смеси, образующейся на начальной стадии термического разложения и горения материалов, для идентификации очага возгорания.

4. Разработаны прогностические модели тепломассопереноса для проектирования малоинерционных систем идентификации термического

разложения и возгораний материалов под воздействием наиболее типичных источников пожарной опасности (неосторожное обращение с огнем, нарушения правил эксплуатации нагревательного оборудования, замыкание электрических цепей, локальные источники нагрева), отличающиеся учетом совокупности взаимосвязанных процессов тепломассопереноса, фазовых превращений и химического реагирования.

5. На базе результатов экспериментальных и теоретических исследований предложены технические решения для малоинерционной идентификации пожароопасных условий в помещениях различного назначения. Предложенные способы позволяют идентифицировать на ранней стадии (в несколько раз быстрее существующих аналогов) термическое разложение и горение, причину и тип материала, площадь реагирования, определить рациональные условия применения огнетушащих составов.

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность полученных результатов подтверждается оценкой систематических и случайных погрешностей проведенных измерений. Случайные ошибки рассчитывались по результатам серии экспериментов, проведенных в идентичных условиях при фиксированных значениях варьируемых факторов. Выполненное сравнение результатов экспериментальных исследований с известными данными других исследователей и результатами математического моделирования процессов тепломассопереноса, термического разложения и пламенного горения материалов, позволило обосновать адекватность разработанных моделей и методик.

Связь работы с научными программами и грантами. Исследования выполнены при поддержке грантов Российского научного фонда: № 18-19-00056 «Подавление пламенного горения и термического разложения конденсированных веществ на больших площадях при специализированной подаче воды перед и во фронте горения», 2018–2020 г., № 21-19-00009 «Обоснование по результатам экспериментальных и теоретических исследований возможности создания технологий с обратной связью для подавления горения и дымоосаждения в

закрытых и изолированных от внешней среды помещениях», 2021–2023 г., № 18-71-10002-П «Коагуляция, дробление и фрагментация капель жидкости в многофазных и многокомпонентных газопарокапельных средах, 2021–2023 г. Тестирование технических решений, полученных в рамках диссертационной работы, выполнено в рамках научного проекта передовой инженерной школы ТПУ совместно с государственной корпорацией «Росатом».

Личный вклад состоит в планировании и проведении экспериментальных исследований; анализе, обработке и обобщении полученных результатов; оценке систематических и случайных погрешностей; формулировании практических рекомендаций; апробации результатов на научных конференциях и их опубликовании в рецензируемых периодических научных изданиях; формулировке основных защищаемых положений и выводов. Автор выражает благодарность коллегам по лаборатории тепломассопереноса ТПУ за помощь в проведении исследования, обсуждении полученных результатов и подготовке совместных публикаций.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на XXII Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2018 г.); XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск, 2021 г.); Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодых ученых «XXXVII Сибирский теплофизический семинар» (г. Новосибирск, 2021 г.), XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2021 г.), Шестнадцатой Всероссийской (восьмой Международной) научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Энергия 2021» (г. Иваново, 2021 г.), Восьмой Российской национальной конференции по теплообмену, 17–22 октября 2022 г.

Москва, НИУ «МЭИ», XVII Всероссийской школе-конференции «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (п. Шерегеш, 2023 г.).

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных изданиях, из них 7 работ в периодических изданиях, индексируемых международными наукометрическими базами данных «Web of Science» и «Scopus» (Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Q1, ИФ=6); Powder Technology (Q1, ИФ=4,142); Fire Safety Journal (Q1, ИФ=3,78); Forests (Q1, ИФ=3,282); Journal of Engineering Physics and Thermophysics (Q2, ИФ=0,331); Thermal Science (Q3, ИФ=1,971), 1 работа в рецензируемом российском научном издании. Кроме этого, результаты исследований опубликованы в виде 7 докладов и тезисов в сборниках научных трудов конференций, 1 коллективной монографии в издательстве СО РАН. Получены 3 патента на изобретения и 2 свидетельства о регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 187 страницах, состоит из введения, 3 глав, основных результатов и выводов, списка литературы, включающего 167 наименований, содержит 31 таблицу, 42 рисунка и приложение.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, а также практическая и теоретическая значимость работы, научная новизна и достоверность результатов, личный вклад автора.

В первой главе приведено описание основных характеристик горючих материалов, влияющих на условия воспламенения и динамику последующего горения. Проанализированы современные представления о принципах идентификации термического разложения материалов и оперативной локализации горения. Выделены основные нерешенные пока задачи, связанные с ранним обнаружением возгораний в помещениях и определением пожароопасных свойств горючих материалов. Приведено описание достижений в области методов локализации возгораний.

В выводах к первой главе отмечено, что пока недостаточно внимания уделено изучению особенностей термического разложения материалов на ранних стадиях при типичных причинах возгораний (особенно в помещениях). Теплофизические характеристики материалов, термокинетические константы их термического разложения, способность к возгоранию и поддержанию горения необходимо учитывать в системах прогноза пожарной опасности, поскольку это позволит унифицировать методы обнаружения возгораний, уйти от описательной основы к физическому обоснованию. Важной задачей является установление особенностей типичных потенциально горючих материалов, присутствующих в различных категориях изолированных помещений. Такие исследования необходимы для анализа как особенностей начальных стадий возникновения горения и распространения пожара, так и локализации огня и ликвидации последствий. Однако практически отсутствуют данные, позволяющие описать кинетику процессов термического разложения горючих материалов в зависимости от свойств последних при температурах и скоростях нагрева, соответствующих реальным пожарам. В частности, крайне мало опубликованных результатов по изучению влияния неоднородности горючего материала на перечисленные параметры.

С технической и научной точек зрения, важной задачей является определение теплофизических характеристик потенциально горючих материалов с учетом неоднородности последних (плотности материала, размеров элементов). Результаты решения такой задачи важны при моделировании возникновения и распространения пожаров. В связи с этим особый интерес в области задач прогнозирования распространения горения горючих материалов представляет установление зависимостей теплофизических характеристик последних в виде аппроксимаций основных характеристик в зависимости от температуры.

Обосновано, что настройка параметров систем пожаротушения, а также современных систем обнаружения пожарной опасности в зданиях базируется на анализе параметров газовой среды в контролируемом помещении. Изучение тенденций изменения газообразных продуктов термического разложения и горения типичных материалов, является фундаментальным шагом к изучению

диапазонов выделения летучих соединений, которые поддерживают воспламенение и горение материала. На сегодняшний день данных по диапазонам концентраций газов, выделяющихся на стадии термической деструкции строительных и отделочных материалов, недостаточно для разработки физических и математических моделей возникновения и распространения пожаров и, как следствие, повышения эффективности пассивных и активных методов локализации горения.

Во второй главе приведены результаты экспериментального исследования основных свойств материалов, определяющих характеристики термического разложения при разных источниках пожарной опасности. Изучено влияние неоднородности горючего материала на его теплофизические характеристики и термокинетические константы термического разложения. Исследован состав газообразных продуктов термического разложения твердых материалов. Получены данные по качественному и количественному составу продуктов термического разложения строительных и отделочных материалов помещений. Установлены отличия концентраций газов при горении материалов при температурах, типичных для пожаров в зданиях и помещениях.

В третьей главе описаны результаты численных и экспериментальных исследований концентраций основных компонентов в составе продуктов термического разложения типичных горючих материалов, присутствующих в помещениях различных категорий. Установлены значения времени задержки срабатывания пожарных извещателей перспективных типов. На основе результатов анализа концентраций газов в непосредственной близости от изучаемых материалов выделены необходимые и достаточные технические решения по раннему обнаружению возгораний. Приведены результаты исследований условий подачи отличающихся по свойствам и составу огнетушащих жидкостей при локализации термического разложения материалов. Сформулированы рекомендации по использованию результатов исследований при локализации и подавлении возгораний в помещениях. Предложена группа технических решений в области пожарной безопасности в виде способов ранней идентификации

возгораний строительных и отделочных материалов помещений по характеристикам работы комбинации технических средств разного назначения: тепловые и дымовые пожарные извещатели, датчики пламени, газоаналитическое и видеорегирующее оборудование.

Главы 1–3 также содержат описание разработанных экспериментальных комплексов, методик определения теплофизических характеристик материалов и термокинетических констант их термического разложения, газового состава продуктов термического разложения материалов, а также методов исследования условий подачи огнетушащих жидкостей при локализации и подавлении горения. Представлены схемы разработанных экспериментальных стендов и используемого оборудования. Выделены систематические погрешности и проанализированы причины случайных погрешностей измерений.

К диссертационной работе приложен перечень результатов интеллектуальной деятельности по теме диссертации.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИНЦИПАХ РАННЕЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

В условиях развития технологий пожаротушения в зданиях, сооружениях и складских помещениях возникает необходимость анализа видов типичных горючих материалов, их характеристик (пожароопасных свойств, теплофизических и термокинетических характеристик), а также зависимости последних от группы факторов и параметров: влажности, плотности, размеров, температуры внешней среды. Особое значение приобретает описание показателей, характеризующих взрывопожароопасные свойства материалов, разделение помещений по категориям пожаровзрывоопасности, классификация потенциально горючих материалов по группам горючести, выявление пожароопасных участков, а также анализ предельных условий, при которых происходит воспламенение горючего материала. Согласно ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) принята номенклатура показателей [35] для классификации пожаровзрывобезопасности веществ и материалов разного агрегатного состояния. Выделены [35] показатели пожаровзрывобезопасности веществ и материалов, характеризующих пламенное горение и термическое разложение жидкостей, газов, твердых веществ и пыли. В жилых и офисных помещениях, как правило, преобладают твердые горючие материалы. В частности, жилые, офисные и складские помещения содержат материалы, горение которых приводит к пожарам класса А (горение твердых материалов). В таких помещениях могут находиться: мебель, ткань, бумага, техника и др. Широкое применение в строительстве зданий имеют такие органические материалы, как древесина и изделия из нее (ДСП и ДВП-плиты, фанера) [36]. Все органические материалы имеют высокую горючесть. Пожарная опасность древесины обусловлена, главным образом, ее способностью воспламеняться и распространять горение при нагреве на воздухе. К категориям помещений, требующих особый контроль, относятся также помещения специализированных объектов (в частности, судов, подводных лодок и др.). Особое внимание на таких объектах уделяется пожароопасным

свойствам отделочных материалов внутри помещений – используются специальные покрытия, горючесть которых строго регламентируется. Для отделки помещений используются различные полимерные материалы (например, МДФ- и ПВХ-панели, принадлежащие к группе сильно горючих). Такие материалы способны самостоятельно загораться при температуре 503–573 К. Пластмассы используются как в общей структуре зданий в качестве строительного материала, так и в мебели, фурнитуре. При горении пластмассы выделяют большое количество дыма и токсичных газов [37]. В качестве застилающего пол покрытия нередко используют линолеум, который является горючим, поддерживает горение, а также выделяет при горении высокотоксичные вещества (CO_2 , CO и HCl). Текстильные материалы встречаются в виде обивок для мебели, ковров. Такие текстильные материалы, как, например, полиэстер, хлопок, шерсть, состоят из натуральных волокон и, главным образом, из целлюлозы и являются горючими (температура самовоспламенения волокон хлопка 673 К). Горение таких материалов сопровождается интенсивным дымообразованием, выделением CO_2 , CO и теплоты [38]. По этой причине для древесных и текстильных материалов разрабатываются различные покрытия, снижающие их горючесть и гидрофобность [38,39]. Скорость распространения горения при этом зависит от структуры материала, вида его отделки, конструкции изделия [40].

Виды горючих материалов в зависимости от вида помещения обобщены в таблице 1.1. В складских и производственных помещениях наряду с твердыми горючими материалами хранятся горючие жидкости и газы, а также образуется пожаровзрывоопасная пыль. Последняя накапливается вследствие производственных процессов на предприятиях, которые относятся к классу «А» по классификации пожарной опасности помещений. Особенно пожароопасными являются отходы деревообрабатывающих предприятий (мелкие частицы дерева, листьев, хвои, стружка, и другие растительные горючие материалы, образующиеся при распиле неподготовленной древесины). Размер частиц фракций, как правило, составляет 50–500 мкм.

Таблица 1.1 – Виды горючих материалов помещений различного назначения

Категория помещения	Вид горючего материала
Офисное здание	Древесина, искусственные твердые материалы, полученные на деревообрабатывающих, целлюлозно-бумажных комбинатах, фабриках по производству отделочных материалов, мебели из древесины (листовые ДСП, ДВП, фанера; картон, бумага различной жесткости, технологическая целлюлоза). Шерсть, хлопок, вата, лен; текстильные материалы из них, а также изготовленные из горючих полимеров. Различные виды пластмасс, пластиков Каучук, резина и изделия из них. Кожа.
Складское помещение	Древесина различных пород деревьев (обработанная и необработанная, технологическая щепа, дрова). Отходы лесной, деревообрабатывающей промышленности – кора, щепа, сучья, опилки, древесная пыль. Отделочные материалы из древесины. Зерновые культуры. Хвоя, листья, сено, солома, сухая трава, являющиеся сырьем для низовых пожаров. Горючие пыли: органические – мучная, угольная, сахарная; неорганические – алюминиевая, серная, железная, кремниевая. Активные металлы – калий, литий, алюминий, натрий, а также их соединения. Неметаллические неорганические вещества – селен, теллур, фосфор, мышьяк, кремний, бор, сера, их соединения – карбиды, сульфиды, гидриды.
Объекты энергетической отрасли	Уголь, торф, горючие сланцы. Углеводородное сырье – нефть, газовый конденсат, Горюче-смазочные материалы – различные виды масел для смазки механизмов машин, агрегатов.
Специализированные объекты (судна, подводные лодки) [41]	Гидроакустические покрытия. Армированные полимерные композиты (самолеты, космические корабли, лодки). Пластики, армированные волокном

Возгорание горючих жидкостей, в свою очередь, описано [35] 14 основными показателями, для агрегатного состояния «газы» выделены 10 показателей горючести. Возгорание горючей пыли классифицируется по 11 основным критериям. Для всех групп веществ и материалов температура самовоспламенения, способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом и другими веществами являются базовыми независимо от агрегатного состояния. Для горючих веществ в агрегатном состоянии «газы», жидкости и пыли, характерна

группа показателей, а именно концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения), минимальная энергия зажигания, минимальное взрывоопасное содержание кислорода, минимальная концентрация флегматизатора (наименьшая концентрация флегматизатора в смеси с горючим и окислителем, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислителя), максимальное давление взрыва, скорость нарастания давления взрыва. Для жидкостей и газов характерны такие показатели, как нормальная скорость распространения пламени и концентрационный предел диффузионного горения газовых смесей в воздухе. В то время как для твердых веществ и пыли базовыми является температура тления и условия теплового самовозгорания. Горючие вещества в жидком агрегатном состоянии классифицируются такими показателями как: температура вспышки, температурные пределы распространения пламени (воспламенения) и скорость выгорания. Для твердых горючих материалов, являющихся основными причинами возгораний в широкой группе закрытых помещений, в качестве характеристик пожаровзрывобезопасности выделяют группу горючести (по ГОСТ 30244–94, BS EN ISO 1182 [42,43]), температуру воспламенения (по ГОСТ 30402-96 [44], BS EN ISO 11925-2 [43]), температуру самовоспламенения (по ГОСТ 30244–94, BS EN ISO 1182 [42,43]), условия теплового самовозгорания, способность распространения пламени по поверхности (по ГОСТ Р 51032–97 [45], BS EN 13501-1 [46]), дымообразование (по ГОСТ 12.1.044–89 [47], EN ISO 9239-1 [48]), токсичность продуктов разложения (по ГОСТ 12.1.044–89 [47]). По горючести материалы подразделяются на горючие (способны воспламениться под воздействием источника зажигания и продолжать самостоятельное горение); трудногорючие (горят под воздействием внешнего источника зажигания, но самостоятельное горение не поддерживают); негорючие – не горят на воздухе. Горючие материалы, в свою очередь, подразделяются на слабо горючие (Г1), умеренно горючие (Г2), нормально горючие (Г3), сильно горючие (Г4). По воспламеняемости на В1–В3 по ГОСТ 30402–96. По распространению пламени по поверхности – РП1–РП4 по ГОСТ Р 51032–97. По токсичности продуктов горения материалы подразделяются

на Т1–Т4 по ГОСТ 12.1.044–89. Отмеченные характеристики пожаровзрывобезопасности для веществ и материалов в различном агрегатном состоянии согласно ГОСТ 12.1.044-89 (ISO 4589-84) [35] представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Номенклатура показателей и их применяемость для характеристик пожаровзрывоопасности веществ и материалов [35]

№п/п	Показатель	Агрегатное состояние веществ и материалов			
		Газы (10)	Жидкости (14)	Твердые (9)	Пыли (11)
1	Температура самовоспламенения	+			
2	Способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом и другими веществами	+			
3	Температура воспламенения		+		
4	Концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения)		+		+
5	Минимальная энергия зажигания		+		+
6	Минимальное взрывоопасное содержание кислорода		+		+
7	Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора		+		+
8	Максимальное давление взрыва		+		+
9	Скорость нарастания давления взрыва		+		+
10	Концентрационный предел диффузионного горения газовых смесей в воздухе		+		
11	Нормальная скорость распространения пламени		+		
12	Температура тления			+	
13	Условия теплового самовозгорания			+	
14	Температура вспышки		+		
15	Температурные пределы распространения пламени (воспламенения)		+		
16	Скорость выгорания		+		
	Группа горючести	+	+	+	+
17	Кислородный индекс			+	
18	Коэффициент дымообразования			+	
19	Индекс распространения пламени			+	
20	Показатель токсичности продуктов разложения			+	

Предельные условия воспламенения твердых материалов характеризуются основными показателями – температурой воспламенения и самовоспламенения.

Самовоспламенение представляет собой самовозгорание, сопровождающееся появлением пламени. Температура самовоспламенения большинства горючих жидкостей соответствует диапазону 523–973 К. Температуры самовоспламенения твердых материалов соответствуют диапазону 423–973 К. При контакте материалов с нагретым до высокой температуры источником зажигания интенсифицируется теплообмен. В условиях реального пожара имеют место все виды теплообмена: конвекция, излучение, кондукция. При этом, как правило, один из видов теплообмена является доминирующим. В частности, при воспламенении от открытого пламени доминирующим видом теплообмена является конвекция. Нагретый до высоких температур объект, не имеющий непосредственного контакта с горючим материалом, приводит к возгоранию последнего за счет лучистого теплообмена. Воспламенение от тлеющих частиц или искр, происходящее в результате прогрева материала на определенную (критическую) толщину, возникает, главным образом, за счет теплообмена теплопроводностью (кондукция). В связи с этим процессы тепломассопереноса, термического разложения, воспламенения и самовоспламенения материалов, а также времена и интенсивность их нагрева и распространения пламени по поверхности зависят от размеров материала и его свойств (теплопроводности, плотности, теплоемкости). В частности, сделано заключение о том [49–51], что достоверное математическое моделирование процессов тепломассопереноса при зажигании твердого горючего материала возможно на основе более точных значений его плотности, теплопроводности и удельной теплоемкости с учетом структуры материала.

Под действием теплового потока от источника нагрева горючий материал нагревается, после чего из него начинает испаряться влага. Для материалов растительного происхождения (например, древесины) данный процесс начинается в диапазоне температур 323–423 К. После испарения влаги горючий материал вновь нагревается как инертное тело до температуры начала разложения, которая для растительных материалов составляет около 523 К. При разложении горючего материала выделяются летучие, которые смешиваются с окислителем. В результате этого образуется парогазовоздушная смесь. При достаточной интенсивности

источника зажигания происходит достижение горючими продуктами разложения концентрации, равной нижнему концентрационному пределу воспламенения. Это, в свою очередь, приводит к зажиганию парогазовой смеси с появлением пламенного горения. При отсутствии воспламенения парогазовой смеси твердый материал будет нагреваться с выделением продуктов термического разложения. Если материал в процессе термического разложения образует углистый остаток, то скорость термического распада по мере выхода летучих продуктов будет снижаться. При определенных условиях может возникнуть гетерогенное горение (тление) углистого слоя вследствие его взаимодействия с кислородом окружающей среды и с продуктами разложения твердой фазы. Воспламенение большинства полимеров происходит при температурах более 573 К. Горение осуществляется в результате воспламенения и горения газообразных продуктов термического разложения и представляет собой непрерывный многостадийный процесс, в который входит аккумуляция тепловой энергии от источника зажигания, разложение полимера с выделением летучих продуктов, воспламенение газообразных веществ, горение газообразных веществ и кокса. Таким образом, общая инерционность процесса воспламенения твердых горючих материалов складывается из стадий нагрева влажного материала, его сушки и термического разложения, нагрева сухого материала, газификации и стадии нагрева углеродистого остатка в случае появления гетерогенного воспламенения. Для раннего обнаружения возгорания важно определить характеристики каждой из стадий (в частности, предельные температуры воспламенения горючего материала, его теплофизические характеристики и термокинетические константы термического разложения) с учетом неоднородности как самих материалов (плотности, размеров), так и их поверхности (например, пористости).

1.1. Основные характеристики материалов, влияющих на условия воспламенения и динамику горения

Ключевыми аспектами при исследовании процессов тепломассопереноса и термического разложения, предшествующих воспламенению, является определение свойств материала – его термокинетических (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) и теплофизических (теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность) характеристик. Таким исследованиям посвящены работы Гришина А.М. [52], Конева Э.В. [15, 53], Доррера Г.А. [54], Кузнецова Г.В., Барановского Н.В. [55], Иванова В.А., Москальченко Г.А. [56], Копылова Н.П., Кузнецова А.Е. [57]. Основная сложность при обеспечении достоверного математического моделирования процессов тепломассопереноса и термического разложения твердых горючих материалов, а также их подавления состоит в учете их сложной структуры [54, 58]. Последняя определяющим образом влияет на характеристики и свойства материалов, имеющих сложный многокомпонентный (твердая часть, влага, воздух, продукты термического разложения при нагреве) каркас.

На значения теплофизических характеристик (в частности, теплопроводности) материалов оказывают влияние плотность материала, вид, размеры и расположение пор (пустот). Установлено [59], что тенденции совершенствования теплоизоляции заключаются в снижении пористости материала. Так, с уменьшением плотности материала теплопроводность уменьшается, и наоборот. Особенности торможения процесса теплопередачи древесноволокнистому материалу связаны с образованием пор (обусловленным разными размерами частиц материала). Изучено [60–63] влияние размера частиц на скорость тепловыделения при горении природных горючих материалов. Отмечается [60], что формы и размеры частиц горючего материала и его состав существенно влияют на динамику его поведения при возникновении горения. Рассмотрено [61] влияние плотности материала на интенсивность распространения пламени. Установлено, что уменьшение объемной плотности материала приводит

к уменьшению скорости распространения пламени. Отмечается [63], что теплофизические характеристики оказывают влияние на воспламеняемость – зачастую динамика горения оценивается именно физическими и химическими характеристиками.

Ввиду того, что природные горючие материалы, а также материалы, широко распространенные в топливном хозяйстве и строительной индустрии и представляющие наибольшую пожарную опасность, существенно отличаются по структуре и размерам, наиболее актуальными представляются задачи исследования влияния данных параметров на теплофизические характеристики последних. Такими материалами, например, являются древесина и отходы ее переработки (древесное топливо, используемое в теплоэнергетике, хвоя, листья, кора, древесная щепа и опилки (таблица 1.1)). Представленных на сегодняшний день в литературе результатов по влиянию размера и плотности перечисленных материалов недостаточно, и поэтому математическое моделирование процессов тепломассопереноса, их термического разложения и пламенного горения осуществляется на основе ориентировочных сведений. Это связано с тем, что измерение теплофизических характеристик горючих материалов, толщина которых очень мала (средняя толщина отходов деревообрабатывающей промышленности (коры, щепы, сучьев, опилок, древесной пыли) лежит в пределах 0,02–0,84 мм [64]), а также материалов со сложной структурой и неоднородностью [65] является технически сложным процессом, так как удельная теплоемкость всегда предполагает нагревание образца и, соответственно, приводит к его повреждению, изменению структуры. В связи с этим существуют несколько подходов для соответствующей регистрации: методы измерения с предварительной подготовкой исследуемого материала – измельчением материала и последующим прессованием навески порошка в образцы различной формы (в основном цилиндрической) и методы, основанные на определении теплофизических характеристик целостных, отдельно взятых материалов (листьев, древесной щепы, хвои, веток). Последний является технически сложным и трудоемким. Актуальным является исследование теплофизических характеристик материалов на оборудовании, позволяющем

создавать температуры, соответствующие типичным пожарам. Такие установки позволяют воссоздать режим нагрева кривой пожара по ГОСТ 30247.

Отмечается [66], что цилиндрические диски – не та форма, в которой топливо обычно используется, однако утверждается, что измерения теплопроводности на таких образцах являются достоверным представлением соответствующих результатов для исходных материалов. Результаты, полученные на предварительно подготовленных (таблетированных) образцах правомерно использовать для прогнозирования диапазона изменения теплофизических характеристик пеллет из горючего материала, а также уплотненной структуры опилок на складских помещениях.

Наравне с исследованием теплофизических характеристик горючих материалов важным направлением развития численных исследований механизмов, описывающих термическое разложение горючего материала, является изучение кинетики таких процессов. На сегодняшний день анализу кинетических характеристик горючих материалов (в основном, различным видам древесины) посвящено множество работ [17–19, 67–75]. В трудах Гришина А.М., Зимы В.П., Кузнецова В.Т., Скорика А.И. [17], Палецкого А.А., Гончикжапова М.Б., Коробейничева О.П. [18], Барановского Н.В. [19], Гомана П.Н. установлены кинетические параметры термического разложения природных горючих материалов, определены его основные стадии (выход связанной воды; выход летучих продуктов разложения материала и образование углеродистого остатка). Однако кинетические параметры, полученные в рамках исследований [17–19], целесообразно использовать в моделях для описания распространения пожаров только с высокой скоростью [17], то есть в условиях активного горения. Это значительно снижает возможность практического применения результатов данных теоретических исследований для описания начальных стадий возникновения горения, а также процессов тепломассопереноса и термического разложения, предшествующих воспламенению.

Следует отметить, что работ, посвященных исследованию влияния размеров частиц материала и его плотности на кинетику процесса термического разложения

пока крайне мало. Среди таких исследований целесообразно выделить результаты, представленные в [75–80]. Интересный научный результат получен в ходе исследования влияния скорости нагрева и размера частиц на характеристики и параметры термического разложения стружки и гранул древесины эвкалипта [75]. Исследование проводили в термогравиметрическом анализаторе (ТГА) в среде азота. Средний размер гранул составлял 8 мм в диаметре и 25 мм в длину. Размер щепок – 20 мм в ширину и 25 мм в длину. Скорости нагрева составляли 5, 10, 15 К/мин. Выявлено, что размер частиц является ключевым фактором процесса термического разложения материала – навески с частицами большего размера реагировали медленнее, чем материал с частицами меньшего размера. Сделан вывод о том, что отличия размеров частиц являются причиной смещения характерных температур на ТГ и ДТГ-кривых вследствие снижения скоростей тепломассопереноса внутри большей частицы.

Изучено влияние усадки материала на кинетические параметры термического разложения частиц биомассы [77]. Исследования проводились при варьировании радиуса частиц в диапазоне 0,0125–50 мм, температур 303–900 К и коэффициентов усадки в диапазоне от 0 до 1. Установлено, что усадка оказывает существенное влияние на длительность термического разложения материала. Однако не изучено влияние степени усадки материала на основные параметры, описывающие кинетику термического разложения горючего материала – энергии активации и предэкспоненциального множителя. По результатам измерений [78–80] установлено, что максимальная скорость потери массы увеличивается с увеличением размера частиц. Сформулировано заключение о том, что увеличение градиента температур внутри образца приводит к снижению скорости потери массы, когда размер частиц превышает некоторый уровень. Показано [80], что потеря массы скорости, выбросы CO и CO₂, а также количество остаточной золы зависят от размер частиц материала. Также сделан вывод, что образцы, имеющие размер частиц ниже чем 0,5 мм являются наиболее реактивными.

Целесообразно дополнить данные, представленные в [76–80], результатами экспериментальных исследований диапазонов изменения значений энергии

активации и предэкспоненциального множителя, являющихся основными термокинетическими характеристиками процесса термического разложения материала, с учетом неоднородности последних.

1.2. Локализация термического разложения и горения материалов

Быстрое и эффективное (с точки зрения материальных потерь, затрат электроэнергии, необходимой для работы системы пожаротушения, а также затрат огнетушащего состава) тушение пожара невозможно без заранее выбранной стратегии по локализации возгорания. Под локализацией возгорания понимается совокупность действий, направленных на раннее обнаружение пожара группой технических средств и методов (по совокупности численных значений температуры в контролируемой зоне, концентраций газообразных продуктов термического разложения, скорости роста данных параметров, а также при появлении дыма или пламени) и последующее локальное тушение очага возгорания огнетушащими составами с целью предотвращения дальнейшего распространения горения.

Такой подход возможен за счет использования систем пожаротушения с обратной связью. Обратная связь предполагает постоянный мониторинг всех характеристик объекта по совокупности показателей на каждой стадии возникновения и развития пожара с целью раннего обнаружения возгорания, а также настройки параметров тушения (типа огнетушащей жидкости, расхода и длительности ее подачи) под внешние условия. При прогнозировании система использует совокупность численных значений, характеризующих теплофизические характеристики материала, термокинетические константы его термического разложения, плотность, влажность, а также свойства, отражающие пожарную опасность материалов: горючесть, тепловыделение, дымообразование, интенсивность образования токсичных продуктов горения, скорости роста температуры внешней среды. Такого рода системы позволяют оценить возможность возникновения пожара. В связи с этим экспериментальное

определение перечисленных характеристик и свойств, являющихся входными данными для систем с обратной связью, для широкой группы строительных и отделочных материалов является актуальной научно-технической проблемой.

Ранняя идентификация и последующая локализация термического разложения материала в зданиях, сооружениях и складских помещениях обеспечиваются за счет активных и пассивных методов [81]. К активным относится ответное на возгорание срабатывание спринклеров, стационарных газовых систем, пожарных гидрантов [81–84]. Пассивные методы подразумевают снижение вероятности возникновения и интенсивности распространения пожара за счет использования огнестойких конструктивных, отделочных элементов, обработки пожароопасных материалов антипиренными веществами и пропитками, придающими им огнестойкие характеристики [81], а также применение прогностических аппаратов [85] с помощью которых оценивают скорость и направление распространения горения, тепловую нагрузку в помещении и т.д.

Для эффективной противопожарной защиты важно сочетать пассивные и активные методы. Активные методы улучшаются за счет совершенствования систем обнаружения и тушения пожаров путем ввода современных высокоточных датчиков [86, 87], позволяющих вовремя идентифицировать различные признаки возгорания (дым, тепловое излучение, выброс токсичных газообразных продуктов и др.). Определение пожароопасных свойств материалов (горючесть, способность распространять пламя, выделяемые при термическом разложении и горении газообразные продукты), присутствующих в помещениях, их теплофизических и термокинетических характеристик термического разложения, позволит правильно разделить здания и помещения по категориям пожарной опасности, разработать физические и математические модели возникновения и распространения пожаров и, как следствие, повысить эффективность пассивных методов. Более детальное изучение характеристик горючих материалов (таблица 1.2) позволит разработать высокочувствительные датчики системы пожаротушения, повысить эффективность раннего обнаружения очага возгорания.

На сегодняшний день недостаточно результатов экспериментальных и теоретических исследований, которые необходимы для наиболее полного описания процессов тепломассопереноса, предшествующих воспламенению горючих материалов при типичных причинах возгораний, а также иллюстрировали бы возможность повышения эффективности ранней идентификации и последующей локализации термического разложения строительных и отделочных материалов помещений.

Пассивные методы локализации пожара включают:

— исследование характеристик очагов горения (температурных полей, создаваемых такими очагами, тепловыделения, скоростей распространения и др.) с целью определения потенциально пожароопасных материалов и конструкций, и выбора датчиков системы пожаротушения, необходимых и достаточных для раннего обнаружения возгорания;

— экспериментальное определение пожароопасных свойств материала, его теплофизических и термокинетических характеристик термического разложения для совершенствования существующих и создания новых математических моделей возникновения и распространения пожаров, а также для выявления наиболее опасных (с точки зрения пожароопасности) материалов (или участков);

— исследование процессов тепломассопереноса, предшествующих воспламенению (на стадии деструкции горючего материала).

Аналізу измерений характеристик очагов горения в условиях пожара посвящен ряд исследований [20–22, 88, 89]. Особенно можно выделить научные труды Zhang X. [20], Zhou A. [21], Копылова Н.П., Хасанова И.Р. [22] Касимова Д.П., Лободы Е.Л. [23], направленные на изучение особенностей процесса горения строительных и отделочных материалов при различных условиях внешней среды, а также условий распространения пожара между объектами. Полученные в [20–22, 88, 89] результаты по характеристикам горения материалов необходимы, в основном, для оценки пожарной опасности зданий и разработки их противопожарной защиты. Так, в [20] пожарная опасность в здании оценивается по

высоте пламени и тепловыделению очага. Выведена формула для расчёта повышения температуры в закрытом помещении. Проведена оценка параметров риска при пожарах в плохо вентилируемых помещениях. В [89] измерены температуры воспламенения мягкой мебели и температуры поверхности горения последней в условиях воздействия источника пламени. Проанализирована инерционность прогрева текстильных материалов. Такие характеристики очагов горения из древесины (дуб, лиственница, кедр), как скорость выделения тепла, скорость обугливания, образование токсичных газов CO и CO₂, приведены в [90]. Показано, что характер горения древесины при низком тепловом потоке (20 кВт/м²) существенно отличается от горения древесины при тепловом потоке более 35 кВт/м². Для разных пород древесины зарегистрированы отличия в длительности загорания, скоростях тепловыделения, обугливания и распространения пламени. Полученные результаты являются руководством для проектирования наиболее огнестойких деревянных конструкций с минимальными значениями концентраций выбросов токсичных веществ и подтверждают необходимость настройки диапазонов измерений датчиков систем пожаротушения в зависимости от характеристик очага горения.

При пожарах в зданиях и изолированных от внешней среды помещениях возникает как свободное горение материала, так и горение материала под воздействием источника пламени (соседних горящих объектов). В [91] приведены результаты сравнительной оценки характеристик процесса горения деревянных конструкций в таких условиях. Установлено, что для обоих случаев скорости горения и распространения пламени практически не отличались. Однако значения температур по центральной линии над очагом показали существенно различные профили для пожаров в условиях свободного горения материала и загорания от источника пламени. Также зарегистрированы изменения характеристик очага горения (скорости тепловыделения и высота пламени) при изменении геометрии очага возгорания (увеличении количества рядов материала). Диапазоны измерения сенсорами характеристик очагов горения целесообразно настраивать в зависимости от габаритов объекта мониторинга. Данный подход особенно актуален

для материалов на стеллажах складских помещений, так как их размеры регламентированы и ограничены.

В [67] при анализе изменения регистрируемых значений массы, скорости потери массы и концентраций газообразных выбросов сформулированы пояснения по механизму термического разложения фанеры, являющейся наиболее распространенным мебельным материалом. Обосновано [92], что изучение свойств и термического разложения изделий из древесины, в свою очередь, необходимо для прогнозирования поведения последних в условиях пожара. В частности, знание кинетики и механизма процессов термического разложения горючих материалов является необходимым условием построения адекватных моделей их зажигания, возникновения и распространения горения. Исследования [92] проводились с использованием ТГА анализа. Газообразные продукты сгорания анализировались инфракрасным спектрометром с преобразованием Фурье. Измеренные диапазоны изменения концентраций газов в различных экспериментальных условиях (скорость нагрева, тип атмосферы) позволили [92] установить кинетический механизм термического разложения фанеры.

Особое внимание при исследовании процессов локализации горения в замкнутых помещениях уделяется изучению характеристик воспламенения материалов, являющихся основными горючими компонентами складских помещений деревоперерабатывающих предприятий [92–96]. Изучается количественный состав выделяемых при горении газов, проводится оценка их токсичности и влияния на людей и атмосферу [97]. Так, например, исследованы [93] процессы воспламенения хвои сосны. Эксперименты проводились в конусном калориметре. Основная задача исследований состояла в измерении газообразных продуктов термического разложения и горения. В ходе экспериментов определены концентрации таких газов, как CH_4 , CO_2 , CO , H_2O , NO и O_2 . Полученные диапазоны газообразных выбросов позволяют описать основные этапы термического разложения хвои (так как каждый из этапов характеризуется пиковыми концентрациями различных газов). Результаты исследований целесообразно

использовать при формулировании математических моделей прогнозирования характеристик возникновения и распространения пожаров.

Активные методы локализации возгорания направлены, в основном, на так называемое адаптивное тушение пожара в зависимости от показателей датчиков и сенсоров системы пожаротушения (тепловых, дымовых, комбинированных, газовых пожарных извещателей, современного видеорегистрирующего оборудования и др.) [95–99]. В большинстве современных систем пожаротушения применяются точечные детекторы обнаружения возгорания (тепловые, дымовые, пламени, комбинированные), реагирующие на один из признаков пожара (задымление, повышение теплового или инфракрасного излучения и др.). Однако точность и быстроедействие локальных датчиков не всегда удовлетворяет требованиям идентификации возгорания в помещении. Так, например, дымовые и тепловые детекторы срабатывают лишь на этапе продолжительного горения, сопровождающегося интенсивным дымообразованием. Как следствие, происходит поздний пуск системы пожаротушения, который приводит к существенным материальным потерям. Для ранней идентификации очага возгорания на более ранних стадиях в зданиях и изолированных помещениях устанавливают интеллектуальные системы обнаружения пожара. Принцип действия подобных систем базируется на техническом зрении [100–102]. Оптико-электронные устройства, предназначенные для визуального контроля и автоматического анализа изображений, позволяют обнаружить очаг горения быстрее по сравнению с точечными детекторами. IP камеры также позволяют определить размер и направление движения фронта пламени, чего нельзя сделать, основываясь лишь на данных от локальных датчиков. Однако оптическая регистрирующая аппаратура имеет ограничение в виде фиксированного «поля зрения» и для одновременного мониторинга всего периметра наблюдаемого объекта необходим монтаж ряда камер, что влечет за собой существенное увеличение вычислительных мощностей и, соответственно, затрат на создание таких систем. Кроме того, интеллектуальные системы обнаружения пожара адаптированы на внешние признаки пожара, такие как пламенное горение и интенсивное выделение тепла. В изолированных от

внешней среды помещений несвоевременная идентификация очага возгорания и переход от тлеющего режима разложения к пламенному горению может привести к взрывам и гибели людей [101].

Перечисленные выше ограничения систем идентификации возгораний свидетельствуют о необходимости учета совокупности факторов, которые служили бы индикаторами возникновения пожара на различных стадиях (термической деструкции, пламенного горения, тления). Такими индикаторами являются: светимость пламени, тепловыделение, температура в зоне горения, размеры и скорости распространения фронта пожара, скорость обугливания и др. Скорость тепловыделения при горении материала позволяет оценить скорость распространения пламени, размеры очага пожара и повышение температуры в замкнутом пространстве. Оценка собранной информации позволит вычислить допустимое время и направление для эвакуации людей. Вследствие этого представляется возможным спрогнозировать необходимый и достаточный расход огнетушащих средств и времени ликвидации возгорания [98].

Очаг пожара в самом начале его развития, как правило, располагается локально и имеет небольшую интенсивность тепловыделения. В связи с этим для совершенствования методик локализации горения помимо сенсоров, улавливающих тепловое излучение, необходимы датчики, нацеленные на идентификацию признака, выраженность которого будет достаточна для выявления первых стадий возгорания и активации системы тушения [86]. Такими признаками являются концентрации газов в продуктах горения и термического разложения материалов. В связи с этим актуальность приобретают сенсоры, способные в широких диапазонах регистрировать данные показатели.

По показателям газовых сенсоров (в частности, CO , CO_2 и H_2 , O_2) помимо раннего обнаружения возгорания, имеется возможность идентификации момента начала взаимодействия тушащей жидкости с очагом горения, так как при этом происходит резкое изменение концентраций дымовых газов. Такая информация будет свидетельствовать об успешном начале процесса тушения. Так, например, в [87] установлены различия в концентрациях газообразных выбросов на стадиях

локализации и ликвидации горения (за счет подачи жидкости). Показано, что срабатывание системы распыления приводит к увеличению концентраций СО. Такая тенденция [87] связана с неэффективным тушением, вызванным низкой интенсивностью орошения очага и поздним срабатыванием системы подачи огнетушащего состава. В [103] приведены результаты изучения механизмов выделения газообразных веществ при самовозгорании системы, состоящей из двух компонентов: угля и полиуретана. Установлено, что при горении такой системы существенное влияние на выделяемые продукты сгорания оказывает массовая доля полиуретана. Так, увеличение массовой доли последнего приводит к снижению начальной температуры выхода газов СО, СО₂, С₂Н₆ и С₂Н₄. Также снижается концентрация СН₄. Результаты [103] служат теоретической основой наиболее точной идентификации объекта самовозгорания по выделяемым газам в современных системах локализации пожаров. В [103] исследования выполнены только для системы из двух компонентов. Однако целесообразно провести анализ выделяемых при горении газов для широкой группы потенциально горючих материалов и их комбинации в различных категориях помещений. Это обусловлено тем, что выделяемые концентрации газообразных продуктов горения различны и существенно зависят от состава и структуры материала [103]. Важно по результатам экспериментальных исследований выделить отличия концентраций газов для разных очагов пожаров и выполнить классификацию материалов помещений по доминирующим газам в продуктах сгорания. На сегодняшний день результаты таких исследований не опубликованы. По концентрациям выделяющихся на стадии термического разложения материала газообразных продуктов правомерно идентифицировать очаг возгорания и тип преобладающего в нем материала. Получение своевременной информации о преобладающем в очаге возгорания материале позволит определить условия подачи воды для тушения с минимальным ее перерасходом, т.е. обеспечить адаптивное тушение пожара и локализацию возгорания. Эффективная локализация достигается только в случае достаточной плотности (интенсивности) орошения и своевременной активации системы распыления, которая должна проводиться исходя из характеристик очага

горения. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования, направленные на обоснование выбора параметров данного процесса: скоростей и размеров капель [104–106].

При использовании тонкораспыленной воды наиболее эффективным принято считать использование вместо непрерывного (традиционного) распыла огнетушащей жидкости импульсного распыла [105, 107]. Такой подход позволяет существенно минимизировать расход жидкости, длительность тушения, а также предотвратить заливание площади помещения, не охваченного пожаром. Так, например, установлено [98], что максимальные (пиковые) значения концентраций CO и O_2 при импульсной схеме подачи жидкости ниже по сравнению с непрерывной подачей воды. В связи с этим применение таких систем предпочтительнее для эвакуации людей из зоны возгорания. Решение об отключении системы тушения делается на основе анализа трендов изменения характеристик очага пожара. Помимо охлаждения очага пожара с целью предотвращения его повторного возгорания, импульсный распыл жидкости используется также для регулирования температуры в закрытом помещении. В частности, импульсные завесы из водяного тумана используются при тушении пожаров в труднодоступных местах (например, вагонов метро), когда «водяное ограждение» не контактирует напрямую с горящим объектом, а предотвращает распространение огня и снижает температуру в непосредственной близости от очага пожара. Это, в свою очередь, улучшает условия эвакуации людей и продвижения спасательных бригад. Завеса, создаваемая водяным туманом с определенным временным промежутком, контролирует распространение огня в помещении, не допуская возгорания находящихся рядом материалов (например, соседней полки стеллажа на складе) [22]. Такие завесы ориентированы как на защищаемый объект, так и на пространство вокруг него.

Необходимо отметить, что для подавления горения на ранних стадиях особое значение приобретают направления прогнозирования дисперсности огнетушащего аэрозоля. Это обусловлено тем, что оптимально подобранная плотность орошения очага горения огнетушащей жидкостью приводит к своевременному подавлению

горения без дальнейшего распространения пламени, а также к осаждению дыма и существенному снижению концентраций токсичных выбросов, образующихся при термическом разложении материала. В частности, в [103] экспериментально изучено влияние системы пожаротушения на выделяемые газообразные продукты сгорания. Установлено, что после срабатывания системы пожаротушения выход СО увеличивается. Такая тенденция связана с неэффективным тушением (в частности, в случае низкой плотности водяного потока, создаваемого спринклерами, или позднего срабатывания системы тушения). Выдвинуто предположение [103], что причинами увеличения СО может быть интенсивное взаимодействие капель воды с газообразными продуктами, в результате чего происходит неполное сгорание и образование СО. В качестве исследуемых материалов выбраны древесина и полиэтилен. Установлены существенные различия в концентрациях СО для данных материалов. Показано, что при подаче (распыле) жидкости концентрации СО при тушении полиэтилена уменьшаются по сравнению со свободным горением. В экспериментах с древесиной выход СО после срабатывания системы пожаротушения постоянно увеличивался (до 0,09–0,12 кг/кг). Эти результаты указывают на различное взаимодействие водяного пара с образующимися газообразными продуктами двух материалов. При анализе результатов исследований [103] сформулировано предположение, что для тушения пожара на ранних стадиях и снижения концентраций и скоростей образования СО необходимо использовать системы тушения высокой мощности с быстрым срабатыванием и проводить настройку параметров системы распыла для обеспечения оптимальной плотности орошения очага горения. На сегодняшний день результатов экспериментальных исследований, обосновывающих выбор плотности распыла огнетушащей жидкости, а также ее компонентного состава, недостаточно.

Выводы по первой главе

1. Исследование характеристик процессов тепломассопереноса, предшествующих воспламенению материалов (сушка и термическое разложение), является важным этапом в решении актуальной задачи, связанной с ранним обнаружением возгораний в помещениях. Пока результатов по изучению характеристик перечисленных выше процессов опубликовано недостаточно. Результаты таких исследований целесообразно использоваться в системах оценки пожарной опасности. Экспериментальные исследования процессов тепломассопереноса, возникающих на ранних стадиях возникновения горения, а также свойств материалов с учетом неоднородности последних (их типа, влажности, плотности, пористости, размеров элементов и др.) позволят выявить ключевые особенности протекания данных процессов и их характеристики при различных параметрах внешней среды. Результаты соответствующих исследований необходимы для создания новых и совершенствования существующих систем прогноза пожарной опасности в изолированных от внешней среды помещениях, а также для поиска эффективных методов тушения пожаров.

2. На сегодняшний день недостаточное внимание уделено изучению свойств материалов, характеризующих их пожарную опасность. Их теплофизические и термокинетические свойства, способность к возгоранию и поддержанию горения необходимо учитывать в системах прогноза, поскольку это позволит унифицировать методы обнаружения возгораний. Важной задачей является установление особенностей структуры и свойств материалов, присутствующих в различных категориях изолированных помещений. Такие исследования необходимы для анализа как особенностей начальных стадий возникновения горения и распространения пожара, так и локализации огня и ликвидации последствий. Однако практически отсутствуют данные, позволяющие описать кинетику процессов термического разложения потенциально горючих материалов в зависимости от свойств последних при температурах и скоростях нагрева, соответствующих реальным пожарам. В частности, крайне мало

опубликованных результатов по изучению влияния неоднородности материала на его термокинетические характеристики.

3. Теплофизические свойства строительных и отделочных материалов остаются слабоизученными. Важной с технической и научной точки зрения задачей является определение теплофизических характеристик материалов с учетом неоднородности последних. Результаты решения такой задачи важны при моделировании возникновения и распространения пожаров. В связи с этим особый интерес в области расчетных задач по прогнозированию распространения горения материалов представляет установление зависимостей теплофизических свойств последних в виде аппроксимаций расчетных данных в зависимости от температуры. Более детальное изучение характеристик горючих материалов позволит разработать высокочувствительные датчики системы пожаротушения и повысить эффективность раннего обнаружения очага возгорания.

4. Настройка параметров систем пожаротушения, а также современных систем обнаружения пожарной опасности зданий и помещений базируется на анализе параметров воздуха контролируемого помещения. Изучение тенденций изменения газообразных выбросов, образующихся при термическом разрушении и горении твердых материалов, является фундаментальным шагом к изучению диапазонов выделения летучих соединений, которые поддерживают воспламенение и горение материала. На сегодняшний день данных по диапазонам концентраций газов, выделяющихся на стадии термической деструкции последних, недостаточно для разделения зданий и помещений по категориям пожарной опасности, выделения особенностей возникновения горения потенциально горючих материалов, а также разработки физических и математических моделей возникновения и распространения пожаров и, как следствие, повышения эффективности пассивных и активных методов локализации горения.

5. Перспективным в области пожарной безопасности является использование в помещениях систем пожаротушения с обратной связью, позволяющих по таким индикаторам, как светимость пламени, тепловыделение, рост температуры и концентраций газообразных продуктов термического

разложения материалов в зоне горения, обеспечить раннюю идентификацию и последующую локализацию термического разложения материала, а также осуществить настройки параметров тушения (типа огнетушащей жидкости, расхода и длительности ее подачи) под внешние условия. Такой подход предполагает получение базы исходных данных в виде численных значений перечисленных параметров. На сегодняшний день перечисленные характеристики, являющиеся входными данными для систем пожаротушения с обратной связью для широкой группы строительных и отделочных материалов представлены достаточно слабо.

ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИ РАЗНЫХ ИСТОЧНИКАХ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ

Одними из ключевых факторов при исследовании процессов тепломассопереноса, которые в значительной мере определяют условия подавления возгораний на начальных стадиях, являются достоверно определенные характеристики горючих материалов. К числу основных относятся: плотность, тепловыделение, теплопроводность, температуропроводность, пористость, теплоемкость, температуры воспламенения и начала термического разложения, скорости сушки, кинетические константы термического разложения материала и др. Совокупность этих характеристик представляет основу систем уравнений, описывающих законы сохранения массы и энергии, определенную базу данных для математических моделей прогнозирования условий возникновения и распространения горения. Для ее создания необходимы экспериментальные исследования.

Классический подход к определению теплофизических характеристик материалов и термокинетических констант термического разложения последних заключается в предварительной подготовке материала в виде таблетированных образцов. Спрессованные образцы отличаются по структуре от материалов в исходном виде. В связи с этим целесообразно провести исследования перечисленных характеристик с учетом реальных диапазонов изменения размеров частиц и плотности материалов, а также рассмотреть условия, при которых результаты исследований с предварительно спрессованными материалами могут быть использованы при оценке теплофизических характеристик и термокинетических констант термического разложения материалов с реальной структурой.

Для проведения исследований выбраны материалы, имеющие широкое распространение в топливном хозяйстве и строительной индустрии (включающей объекты высокой социальной значимости и большого скопления людей), и

представляющие наибольшую пожарную опасность – древесина и отходы ее переработки (древесное топливо, используемое в теплоэнергетике, хвоя, листья, кора), а также типичные отделочные и строительные материалы помещений. Такие горючие материалы чаще всего воспламеняются в складских помещениях, жилых и общественных зданиях, специальных сооружениях. Исследования проводились как с отдельными компонентами, так и с группой материалов, так как при возгорании помимо горения одиночных материалов возможно воспламенение многокомпонентных сложных систем.

2.1. Теплофизические характеристики

Исследование теплофизических характеристик горючих материалов (температуропроводности, теплопроводности и удельной теплоёмкости) проводилось с использованием метода лазерной вспышки [108]. Для измерения использовалась система «DLF-1200 TA Instruments» (принцип действия основан методе лазерной вспышки, в частности на оценке скорости распространения импульса тепла в образце), позволяющая проводить измерения при температурах в термостате до 1500 К (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Схема системы для определения теплофизических характеристик материалов [109]

Погрешности определения коэффициентов температуропроводности данным методом составляют $\pm 2,3$ %, теплоемкости – ± 4 %, теплопроводности – ± 5 %. Метод лазерной вспышки для измерения температуропроводности предполагает однородную засветку передней поверхности небольшого образца коротким импульсом энергии. Динамика роста температуры задней поверхности записывается по данным высокоскоростного твердотельного оптического датчика с быстрым тепловым откликом, а значение температуропроводности определяется по временной термограмме задней поверхности [108]. При этом сигнал, получаемый на тыльной стороне образца, соответствует уравнению:

$$\alpha = 0,1388 \cdot \frac{L_h^2}{t_{1/2}}, \quad (2.1)$$

где α – температуропроводность, $\text{см}^2/\text{с}$; L_h – толщина образца, см ; $t_{1/2}$ – интервал времени, в течении которого температура задней поверхности образца достигает половины максимума температуры, с .

Следовательно, коэффициент температуропроводности можно определить, зная толщину образца и время в секундах, необходимое для того, чтобы температура его задней поверхности достигла половины. Температуропроводность определяется на основе термограммы. С использованием полученного значения и известного значения плотности образца, можно рассчитать теплоемкость и теплопроводность [110]:

$$C_p = \frac{Q}{T_{\max} \cdot m_0}; \quad (2.2)$$

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho, \quad (2.3)$$

где α – температуропроводность, $\text{см}^2/\text{с}$; ρ – плотность образца, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_p – удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; λ – теплопроводность, $\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$; T_{\max} – максимальная температура образца, К ; m_0 – масса образца, кг .

Измерения проводились в диапазоне температур 295–450 К. Выбор диапазона температур обусловлен условиями, при которых происходит интенсивный нагрев материала, выход связанной воды и начинается термическое разложение материала. Измельчение материала проводилось на быстроходной

роторной мельнице «Pulverisette 14» (скорость вращения ротора 6000–20000 об/мин). Подготавливалась навеска порошков исследуемых материалов массой 0,21–0,33 г. При помощи гидравлического пресса навески спрессовывались в образцы цилиндрической формы (давление составляло 5 МПа). Варьирование плотности навески и размеров частиц проводилось в диапазонах, характерных реальным значениям исходных материалов. В частности, из анализа данных [77–79, 111, 112] выделены диапазоны: 750–1200 кг/м³ для плотности навески материала и 50–150 мкм для размеров частиц.

Измерения проводились с использованием калибровочного образца Ругех7740 с известными теплофизическими характеристиками, который загружался в модуль термостата одновременно с тестируемыми материалами. Размеры измерительных образцов подготавливались с учетом требований, предъявляемых используемой измерительной системе, и не превышали в диаметре 13 мм, по высоте 3 мм. Образцы при помощи держателя и специализированной тележки помещались в термостат. Для каждого образца перед помещением в термостат определялись масса, высота, диаметр основания и плотность. Проводились 5 измерений, результаты которых усреднялись. Высота и диаметр таблетированных образцов измерялись с помощью микрометра. Систематическая погрешность измерений составила 0,005 мм. Рабочий объем термостата заполняется жидким азотом. В результате измерений с учетом размеров частиц материала и плотности укладки в навеске определялись теплопроводность, теплоемкость, и температуропроводность.

В таблице 2.1 и на рисунке 2.2 приведены экспериментально установленные значения теплофизических характеристик горючих материалов деревоперерабатывающей промышленности (древесина (сосна), листья (береза), хвоя сосны) в зависимости от размера частиц материала и плотности укладки. Полученные результаты способствуют развитию современных представлений о зависимостях (характер изменения, вид, темпы роста значений) теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности горючих материалов от температуры, а также диапазоны их изменений.

Таблица 2.1 – Теплофизические характеристики горючих материалов в диапазоне температур 295–426 К при варьировании размера частиц и плотности материала [109]

Материал	λ , Вт/(м·К) (295-426 К)	C_p , Дж/(кг·К) (295-426 К)	a , см ² /с (295-426 К)
Древесина (сосна) (150 мкм)	0,32–0,36	2763–3385	0,00103–0,001
Древесина (сосна) (100 мкм)	0,22–0,25	2274–2858	0,00156–0,00083
Древесина (сосна) (60 мкм)	0,21–0,24	2188–2719	0,001033–0,000833
Хвоя сосны (150 мкм)	0,29–0,36	2155–2819	0,0012–0,0011
Хвоя сосны (100 мкм)	0,23–0,32	2564–3860	0,0011–0,0010
Хвоя сосны (60 мкм)	0,33–0,42	2056–2951	0,0016–0,00146
Листья березы (150 мкм)	0,38–0,44	2684–3477	0,0016–0,0014
Листья березы (100 мкм)	0,34–0,45	2562–3599	0,0013–0,00113
Листья березы (60 мкм)	0,33–0,47	2485–3986	0,0026–0,00105
Хвоя сосны (150 мкм) 1120 кг/м ³	0,29–0,36	2155–2819	0,0012–0,0011
Хвоя сосны (150 мкм) 950 кг/м ³	0,21–0,23	2130–2866	0,0009–0,000733
Хвоя сосны (150 мкм) 750 кг/м ³	0,19–0,20	2230–2473	0,0012–0,00073
Листья березы (150 мкм) 1120 кг/м ³	0,38–0,44	2684–3477	0,0016–0,0014
Листья березы (150 мкм) 950 кг/м ³	0,22–0,26	2104–2147	0,001333–0,000833
Листья березы (150 мкм) 750 кг/м ³	0,24–0,27	2147–2875	0,001133–0,001
Древесина (сосна) (150 мкм) 1120 кг/м ³	0,32–0,36	2763–3385	0,00103–0,001
Древесина (сосна) (150 мкм) 950 кг/м ³	0,19–0,21	2047–2483	0,0012–0,000833
Древесина (сосна) (150 мкм) 750 кг/м ³	0,17–0,20	2230–2474	0,00117–0,000733

В таблице 2.1 и на рисунке 2.2 видно, что значения теплопроводности λ и теплоемкости C_p для рассмотренных образцов существенно изменяются с увеличением температуры и изменением размеров компонентов. В частности, при повышении температуры с 295 К до 426 К значения λ для образцов листьев меняются на 20–40 % (рисунок 2.2а), теплоемкости – на 30–40 % (рисунок 2.2б). Экспериментально установлено (рисунок 2.2), что с ростом температуры происходит существенное повышение значений коэффициента теплопроводности и теплоемкости исследуемых материалов, а также снижение коэффициента температуропроводности (таблица 2.1). Причинами таких закономерностей является увеличение кинетической энергии молекул с ростом температуры. Нагрев материала приводит к увеличению теплопроводности воздуха, заполняющего поры материала, что, в свою очередь, увеличивает интенсивность передачи тепла в порах материала за счет излучения.

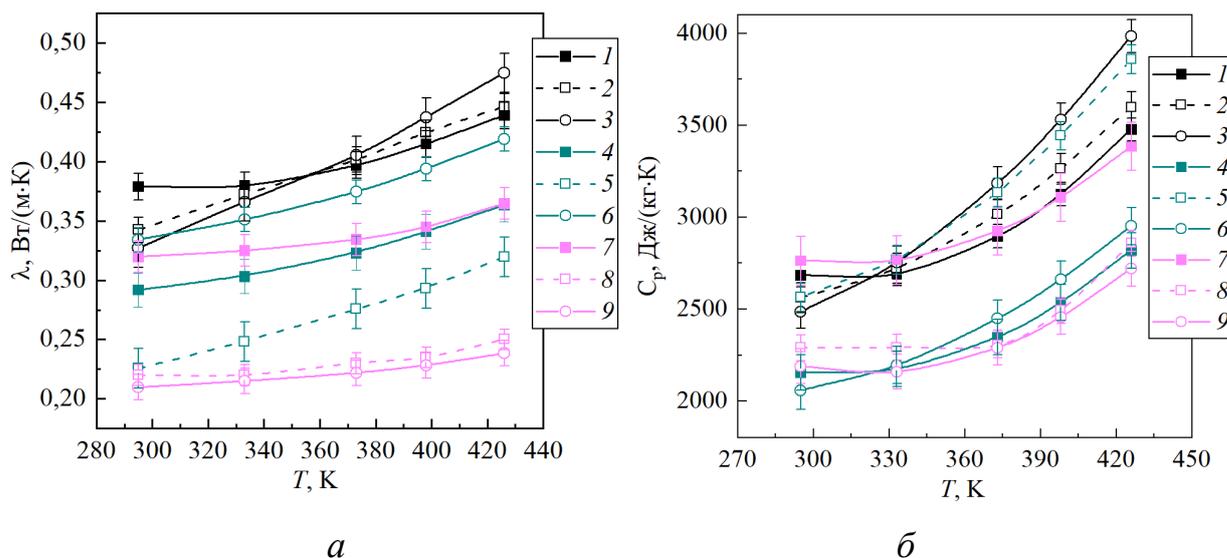


Рисунок 2.2 – Теплофизические характеристики (*a* – теплопроводность, *б* – теплоёмкость) [109]: 1 – листья березы (150 мкм); 2 – листья березы (100 мкм); 3 – листья березы (60 мкм); 4 – хвоя сосны (150 мкм); 5 – хвоя сосны (100 мкм); 6 – хвоя сосны (60 мкм); 7 – древесина (сосна) (150 мкм); 8 – древесина (сосна) (100 мкм); 9 – древесина (сосна) (60 мкм)

Как следствие, увеличиваются теплоемкость и теплопроводность материала. Кроме того, возможны процессы интенсификации радиационной составляющей теплопереноса с ростом температуры. Целесообразно отметить, что с ростом температуры влага, находящаяся в порах материала, оказывает меньший вклад на теплопроводность последнего. Это приводит к изменению структуры каркаса материала. Вследствие перераспределения соотношения «материал – влага – воздух» изменяются значения теплопроводности и теплоемкости. На приведенных выше зависимостях видно, что темпы изменения для листьев, хвои и древесины существенно отличаются.

На рисунке 2.2 показано, что в диапазоне температур 290–360 К для образцов листьев установлено увеличение значений теплопроводности и теплоемкости с ростом размера частиц с 60 до 150 мкм. Изменения составили 8–14 % и 7–15 % для λ и C_p , соответственно. Это обусловлено высокой начальной влажностью материала. На начальных этапах нагрева (290–360 К) материала с крупным

размером частиц (150 мкм) его поры заполнены водой (теплопроводность которой практически в 25 раз больше теплопроводности воздуха), вследствие чего теплопроводность материала возрастает. Далее с ростом температуры происходит сушка материала и выход влаги, вследствие чего крупные поры заполняются воздухом. На рисунке 2.2 видно, что в диапазоне температур 360–450 К теплопроводность материала с самым крупным размером частиц становится минимальной. При этом максимальные значения теплопроводности установлены для материала с размером частиц 100–150 мкм. Это связано с уменьшением пористости материала и более полной (равномерной) укладкой материала. На рисунке 2.2 также видно, что для образцов хвой установлена значительно большая зависимость рассматриваемых теплофизических характеристик от размера частиц. Зарегистрировано изменение теплопроводности на 48 %, теплоемкости на 24 % при уменьшении размера частиц от 100 до 60 мкм. При этом наибольшие значения теплопроводности и температуропроводности характерны образцам с размерами частиц 60 мкм, а наименьшие значения соответствуют образцам с размерами частиц около 100 мкм. Это обусловлено существенно неоднородной структурой хвоинок и наибольшей микропористостью (0,79 [113]). В связи с тем, что предварительная сушка материала не проводилась, в таких микропорах порках, а также в порках, вызванных укладкой частиц крупного размера, содержится влага. Этим обусловлено увеличение теплопроводности для самого крупного размера частиц.

При сравнительном анализе влияния непосредственно типа материала на теплофизические характеристики выделены специфические особенности. Для листьев березы зарегистрировано слабое влияние размеров частиц на теплофизические характеристики, однако заметна обратная тенденция – увеличение размера частиц до 150 мкм приводит к увеличению значений теплопроводности и теплоемкости. Для хвой сосны установлен экстремум при размерах частиц около 100 мкм, при котором теплопроводность уменьшается, а теплоемкость растет относительно всего исследованного диапазона. Сформулировано предположение о том, что это связано с особенностями

уплотнения навески материала с изменением размеров частиц. В частности, структура листьев неоднородна (вследствие наличия разных частей (стебель, листовая пластина, прилистники)). При измельчении материала и его перемешивании эффективная плотность укладки последнего поддерживается на некотором постоянном уровне, несмотря на варьирование размеров твердых частиц. У хвой и древесины размеры частиц существенно влияют на плотность укладки в навеске (даже визуально по толщине слоя и его равномерности). Немаловажное значение имеет непосредственно отличие теплофизических характеристик исследуемых материалов без учета их структуры и заполнения пор навески воздухом и влагой. Так, максимальные значения температуропроводности и теплопроводности установлены для листьев, а минимальные – для хвой сосны и древесины. Также целесообразно выделить фактор суммарной площади поверхности частиц в навесках материала, который определяет скорости выхода влаги. Сформулировано предположение о том, что, для каждого из исследованных материалов имеются определенные условия по плотности укладки и размерам частиц, при которых выход влаги будет максимальным. Например, для хвой сосны экстремум зарегистрирован при 100 мкм. Для листьев заметные изменения регистрировались при больших значениях тонины помола, а для древесины при меньших.

При анализе представленных на рисунках 2.2 зависимостей сформулирован вывод о том, что при определении теплофизических характеристик для моделирования процессов термического разложения горючих материалов необходимо учитывать размеры компонентов. Согласно результатам измерений, теплопроводность исследованных материалов соответствует диапазону 0,23–0,47 Вт/(м·К); теплоемкость изменяется в диапазоне 2056–3986 Дж/(кг·К), а коэффициент температуропроводности в диапазоне 0,00105–0,0026 см²/с. При сравнении экспериментально полученных результатов и данных других авторов (рисунки 2.3 и 2.4) установлено, что полученные в настоящем исследовании значения теплофизических характеристик (теплопроводности и теплоемкости) несколько выше. Отличия полученных в диссертационных исследованиях

результатов от данных [63, 66, 113–116] обусловлены определенным различием условий проведения измерений. В [63] измерения проводились для листьев при температуре 293 К. Листья измельчались вручную. Это приводило к появлению частиц разных размеров, приводящих к локальным неоднородностям. Измерение теплопроводности хвои сосны проведено в [115]. Различие полученных данных может быть связано с разной влажностью образцов. В [115] образцы предварительно высушивались при температуре 293 К в течении года (другие образцы сушились в течении месяца).

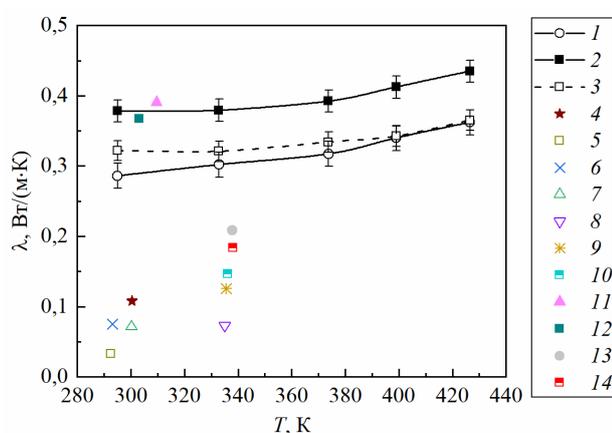


Рисунок 2.3 – Сравнение установленных и известных значений теплофизических характеристик горючих материалов [109]: 1– хвоя сосны (150 мкм); 2 – листья березы (150 мкм); 3 – древесина (сосна) (150 мкм); 4 – древесина [114]; 5 – листья яблони [63]; 6 – хвоя сосны [115]; 7 – хвоя сосны [114]; 8 – ветки сосны [116]; 9 – хвоя сосны [113]; 10 – хвоя лиственницы [113]; 11 – листья осины [113]; 12 – древесные пеллеты [66]; 13 – солома [66]; 14 – торрефицированная сосна [66]

В диссертационной работе столь длительная сушка образцов не проводилась. Различия также обусловлены разными плотностями исследуемых материалов. Например, в [115] плотность составляла 55,74 кг/м³. При анализе рисунков 2.3 и 2.4 выделены особенности. Максимальное отклонение коэффициентов теплопроводности настоящей работы от значений, установленных в экспериментах [63, 66, 113–116], составляют 5–50 %. Наибольшее расхождение наблюдается с

результатами, представленными в [63, 114, 115] для образцов древесины, листьев яблони и хвои сосны (61–82 %).

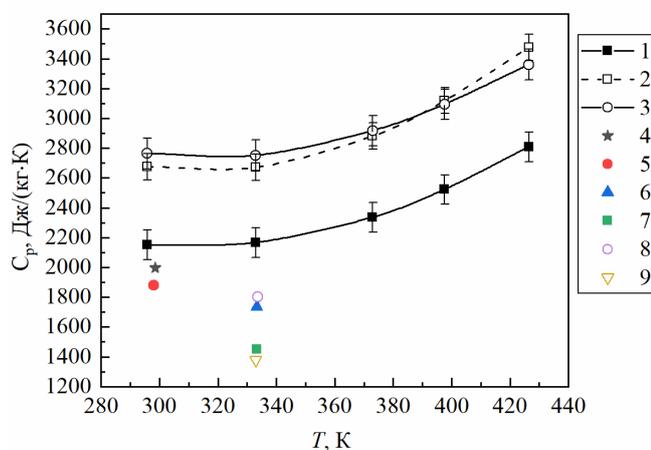


Рисунок 2.4 – Сравнение установленных и известных значений теплофизических характеристик горючих материалов [109]: 1– хвоя сосны (150 мкм); 2 – листья березы (150 мкм); 3 – древесина (сосна) (150 мкм); 4 – древесина [114]; 5 – хвоя сосны [114]; 6 – хвоя лиственницы [113]; 7 – листья осины [113]; 8 – ветки сосны [113]; 9 – хвоя сосны [113]

Для значений удельной теплоемкости выделена чуть большая сходимость с результатами других исследователей. Отклонения значений удельной теплоёмкости от данных, полученных в [113,114] составляют 9–27 %. Наибольшее расхождение зарегистрированы при температуре 333 К. Следует отметить, что в связи с тем, что листья состоят как из самой листовой пластинки, так и из стебля и прилистников, которые имеют отличную от листовой пластинки структуру и расположены по обеим сторонам стебля, реальная теплопроводность листа может лежать в достаточно широком диапазоне. В [113] образцы получены прессованием измельченного абсолютно сухого вещества. Диаметр образцов составлял 41,5 мм, а толщина 13–15 мм. Образец считали неограниченной пластиной. Измерения проводили для температур 303–363 К. В [114] диапазон температур измерений составлял 298–303 К. На рисунках 2.3 и 2.4 видно, что результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, расширяют полученные в [63, 66, 113–

116] данные значениями теплофизических характеристик материалов в диапазоне температур, в котором происходит интенсивный нагрев материала, выход связанной воды и начинается термическое разложение последнего. Как следствие, можно заключить, что важен строгий контроль плотности структуры материала при выборе исходных данных по его характеристикам для достоверного моделирования тепломассообменных процессов.

На рисунках 2.3 и 2.4 показано, что значения теплофизических характеристик, полученных на предварительно уплотненной хвое, листве и смеси материалов, близки к результатам работ, где измерения проводились на материале без уплотнения и предварительного измельчения. Таким образом, справедливо заключение о том, что при измельчении материала до размера частиц 150 мкм и плотности укладки, близкой к плотности листьев, можно получить результаты, характерные для исходных материалов.

В реальной практике для численных исследований процессов термического разложения материала необходимо учитывать не только размеры элементов материала, но и насыпную плотность последнего [117, 118]. Это связано с тем, что от плотности укладки материала зависит скорость протекания процессов теплопереноса. В таблице 2.1 и на рисунке 2.5 приведены результаты экспериментальных исследований рассматриваемых образцов для значений теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности при варьировании плотности укладки материала. Экспериментально установлено, что при варьировании плотности укладки навески материала в диапазоне 750–950 кг/м³ значения теплофизических характеристик исследуемых горючих материалов отличаются несущественно (на 5–15 %). Однако при повышении плотности до 1120 кг/м³ заметно резкое увеличение данных значений (отклонения составляют почти 50 %).

Установленные тенденции изменения значений λ , C_p , ρ , a при повышении плотности укладки материала в навеске в целом довольно очевидны и отражают общую закономерность, которая состоит в том, что чем выше плотность навески, тем выше значения теплофизических характеристик. Это обусловлено

вытеснением воздуха из пористого каркаса навески. Широкие диапазоны изменения значений λ , C_p , ρ , a демонстрируют существенное влияние плотности укладки материала, которая отражает долю воздуха в порах навески. Последний имеет на порядки меньшие значения λ , C_p , ρ , a по сравнению с исследованными материалами и влагой. Так как при нагреве темпы изменения значений λ , C_p , ρ , a существенно отличаются для исследованных разновидностей материалов, то и скорости прогрева и фазовых превращений будут существенно отличаться. Эти закономерности важно учитывать при математическом моделировании исследованных процессов.

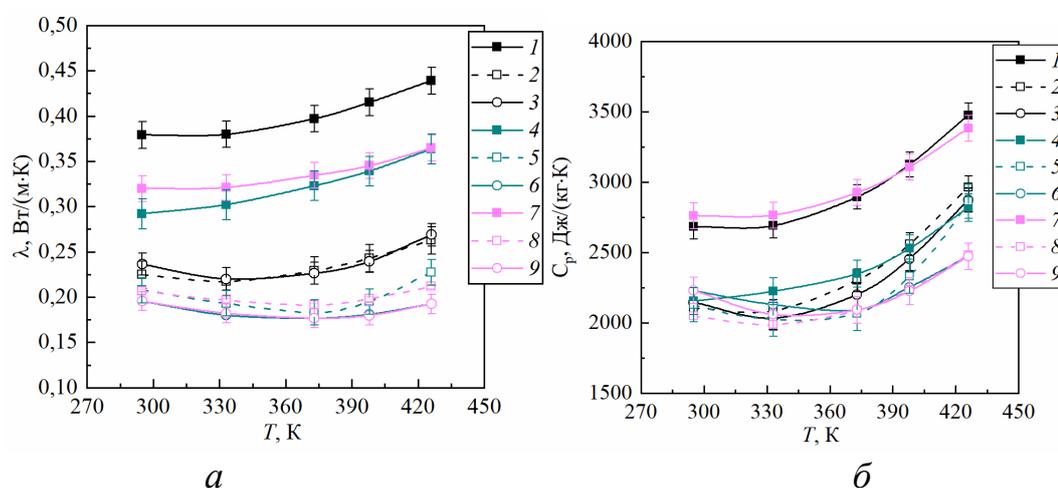


Рисунок 2.4 – Теплофизические характеристики горючих материалов (*а* – теплопроводность, *б* – теплоёмкость) [109]: 1 – листья березы (1120 кг/м³); 2 – листья березы (950 кг/м³); 3 – листья березы (750 кг/м³); 4 – хвоя сосны (1120 кг/м³); 5 – хвоя сосны (950 кг/м³); 6 – хвоя сосны (750 кг/м³); 7 – древесина (сосна) (1120 кг/м³); 8 – древесина (сосна) (950 кг/м³); 9 – древесина (сосна) (750 кг/м³)

Для сравнения значений теплофизических характеристик с экспериментальными результатами применена группа методик [119–122]. Такие методики позволяют определить теплофизические характеристики гетерогенных и неоднородных материалов с включениями.

Коэффициенты теплопроводности и теплоемкости рассчитываются с учетом аддитивности компонентов (метод аддитивности Неймана – Коппа [119, 120]):

$$\begin{aligned}\lambda_e &= \lambda_c \cdot \varphi_c + \lambda_d \cdot \varphi_d; \\ C_e &= C_c \cdot \varphi_c + C_d \cdot \varphi_d,\end{aligned}\tag{2.4}$$

где индексы: e – смесь материалов; c, d – компоненты; φ – массовая концентрация компонентов.

Установлено, что погрешность расчета теплопроводности и теплоемкости по выражениям (2.4) не превышает 8 %.

Наряду с формулами (2.4) широко используется следующее выражение [119]:

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{\varphi_c}{\lambda_c} + \frac{\varphi_d}{\lambda_d}.\tag{2.5}$$

Для гетерогенного материала теплопроводность может быть определена [117, 119]:

$$\lambda_e = \lambda_c \frac{(2 + 2 \cdot \gamma \cdot \varphi_d)(2 + (2 \cdot \gamma - 1) \cdot \varphi_d)}{(2 - 2 \cdot \gamma \cdot \varphi_d)(2 - (2 \cdot \gamma + 1) \cdot \varphi_d)},\tag{2.6}$$

где $\gamma = \frac{\lambda_d - \lambda_c}{2 \cdot \lambda_c + \lambda_d}$

В связи с тем, что значения коэффициентов теплопроводности компонентов смеси материалов близки друг к другу, вместо выражений (2.4) и (2.5) для расчета коэффициента теплопроводности смеси целесообразно использовать более простое уравнение:

$$\lambda_e = \lambda_c \cdot \varphi_c + \lambda_d \cdot \varphi_d + \lambda_f \cdot \varphi_f,\tag{2.7}$$

где индексы: e – смесь горючих материалов; c, d, f – компоненты горючих материалов; φ – массовая концентрация.

По этим же формулам проведен расчет теплоемкости и коэффициента температуропроводности смеси горючих материалов:

$$C_e = C_c \cdot \varphi_c + C_d \cdot \varphi_d + C_f \cdot \varphi_f;\tag{2.8}$$

$$\alpha_e = \alpha_c \cdot \varphi_c + \alpha_d \cdot \varphi_d + \alpha_f \cdot \varphi_f.\tag{2.9}$$

Для создания смеси горючих материалов использовались следующие соотношения компонентов: хвоя 60 %, листья 20 %, древесина 20 %; хвоя 33 %, листья 33 %, древесина 33 %; хвоя 20 %, листья 60 %, древесина 20 %.

Результаты экспериментальных исследований и расчет теплофизических характеристик по методикам [119, 120] приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Теплофизические характеристики горючих материалов [109]

Комбинация материалов	λ , Вт/(м·К) (295-426 К)	C_p , Дж/(кг·К) (295-426 К)	a , см ² /с (295-426 К)	Расчётные по методике [119, 120] значения		
				λ , Вт/(м·К) (295-426 К)	C_p , Дж/(кг·К) (295-426 К)	a , см ² /с (295-426 К)
Хвоя сосны 60%, листья березы 20%, древесина (сосна) 20%	0,1568– 0,2712	1421–3054	0,0014– 0,000867	0,3149–0,3788	2382–3064	0,00126– 0,00114
Хвоя сосны 33%, листья березы 33%, древесина (сосна) 33%	0,1656– 0,2713	1576–3227	0,0011– 0,000767	0,3269–0,3852	2508–3194	0,00123– 0,0011
Хвоя сосны 20%, листья березы 60%, древесина (сосна) 20%	0,23965– 0,2914	2244–3355	0,00477– 0,00137	0,3497–0,4090	2594–3327	0,00141– 0,00126

Установлено, что для смешанных материалов отличия значений теплофизических характеристик от расчетных значений не превышают 50 %. Заметно достаточно хорошее согласие с расчетными значениями во всем диапазоне температур (295–426 К) для коэффициента температуропроводности. Для теплоемкости согласие значений наблюдается для более высоких температур (373–426 К). В частности, для материалов с равным массовым содержанием компонентов (хвоя сосны 33 %, листья березы 33 %, древесина (сосна) 33 %) установлено наиболее удовлетворительное согласие с расчетными значениями: для коэффициента теплопроводности расхождение не превысило 32 %, для теплоемкости 19–40 %, для температуропроводности 12–33 % во всем исследованном диапазоне температур.

Следует отметить, что результаты, описание которых приведено выше, характерны для предварительно подготовленных (спрессованных) образцов.

Определение истинных значений теплофизических характеристик проведено с использованием подхода, предложенного в [113]. Согласно данному подходу теплопроводность материала можно представить, как сумму теплопроводностей его компонентов с учетом их объемной доли в составе:

$$\lambda_{\text{вещ}} = \sum_{i=1}^n (\lambda_t)_i \cdot \omega_i, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}, \quad (2.10)$$

где $(\lambda_t)_i$ – истинная теплопроводность i -го компонента в составе материала, Вт/(м·К); ω_i – объемная доля i -го компонента в составе материала.

Данный подход может быть применен и при оценке удельной теплоемкости материала. В связи с тем, что образцы горючего материала состоят из твердой фазы и воздуха, заполняющего поры, то для определения истинной теплоемкости можно записать уравнение вида:

$$C_{\text{ист}} = \frac{C_{\text{пресс}} - C_{\text{возд}} \cdot (1 - \omega_{\text{тф}}^{\text{пресс}})}{\omega_{\text{тф}}^{\text{пресс}}}, \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}, \quad (2.11)$$

$C_{\text{пресс}}$ – теплоемкость спрессованного образца, Дж/(кг·К); $C_{\text{возд}}$ – теплоемкость воздуха, Дж/(кг·К); $\omega_{\text{тф}}^{\text{пресс}}$ – объемная доля твердой фазы в спрессованном образце, %;

$$\rho_{\text{пресс}} = \rho_{\text{ист}} \cdot \omega_{\text{ист}}^{\text{пресс}} + \rho_{\text{возд}} \cdot \omega_{\text{возд}}^{\text{пресс}}, \text{ кг/м}^3. \quad (2.12)$$

При условии $\omega_{\text{возд}}^{\text{пресс}} = 1 - \omega_{\text{тф}}^{\text{пресс}}$:

$$\omega_{\text{тф}}^{\text{пресс}} = \frac{\rho_{\text{пресс}} - \rho_{\text{возд}}}{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{возд}}}, \%, \quad (2.13)$$

где $\rho_{\text{пресс}}$ – плотность спрессованного образца, кг/м³; $\rho_{\text{возд}}$ – плотность воздуха при температуре определения теплофизических характеристик; $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность, кг/м³.

Аналогично может быть определена теплоемкость горючих материалов в насыпном состоянии:

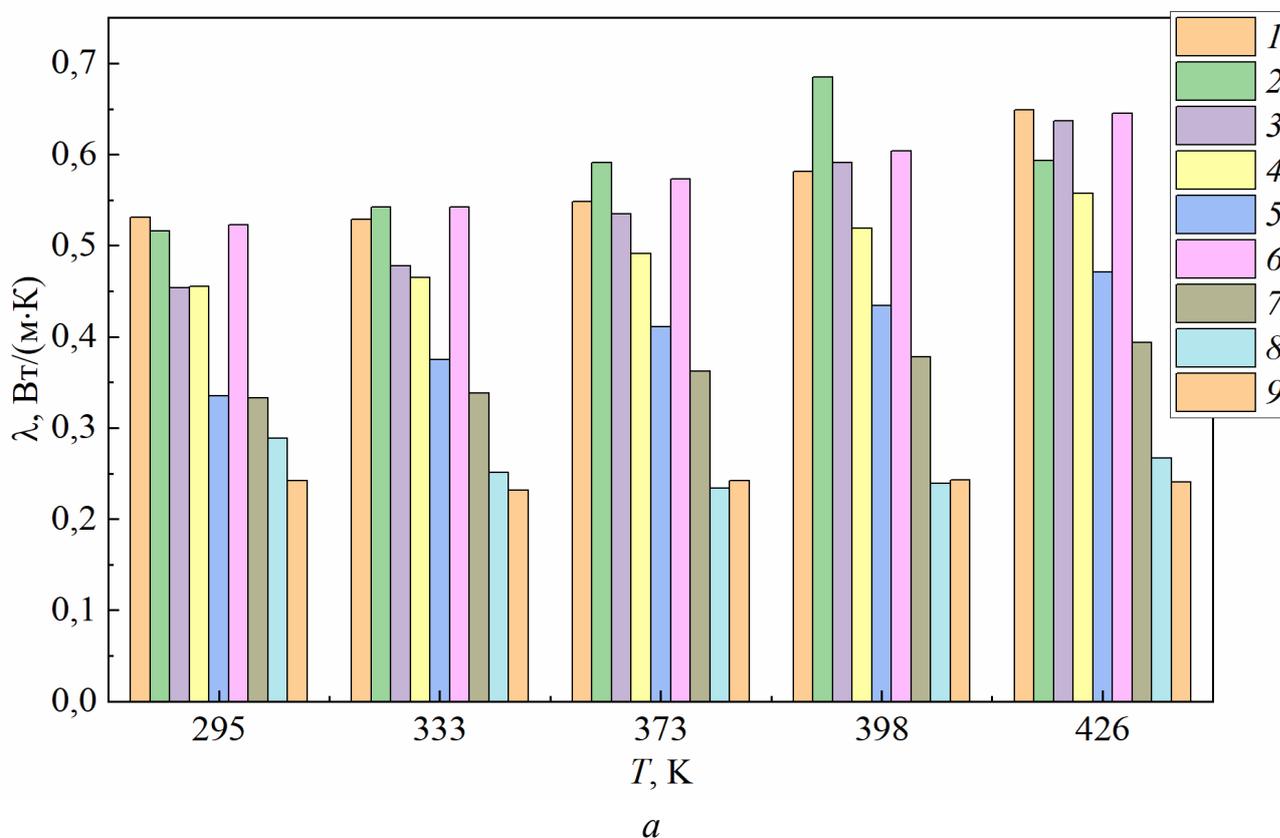
$$\omega_{\text{тф}}^{\text{насып}} = \frac{\rho_{\text{насып}} - \rho_{\text{возд}}}{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{возд}}}, \% ; \quad (2.14)$$

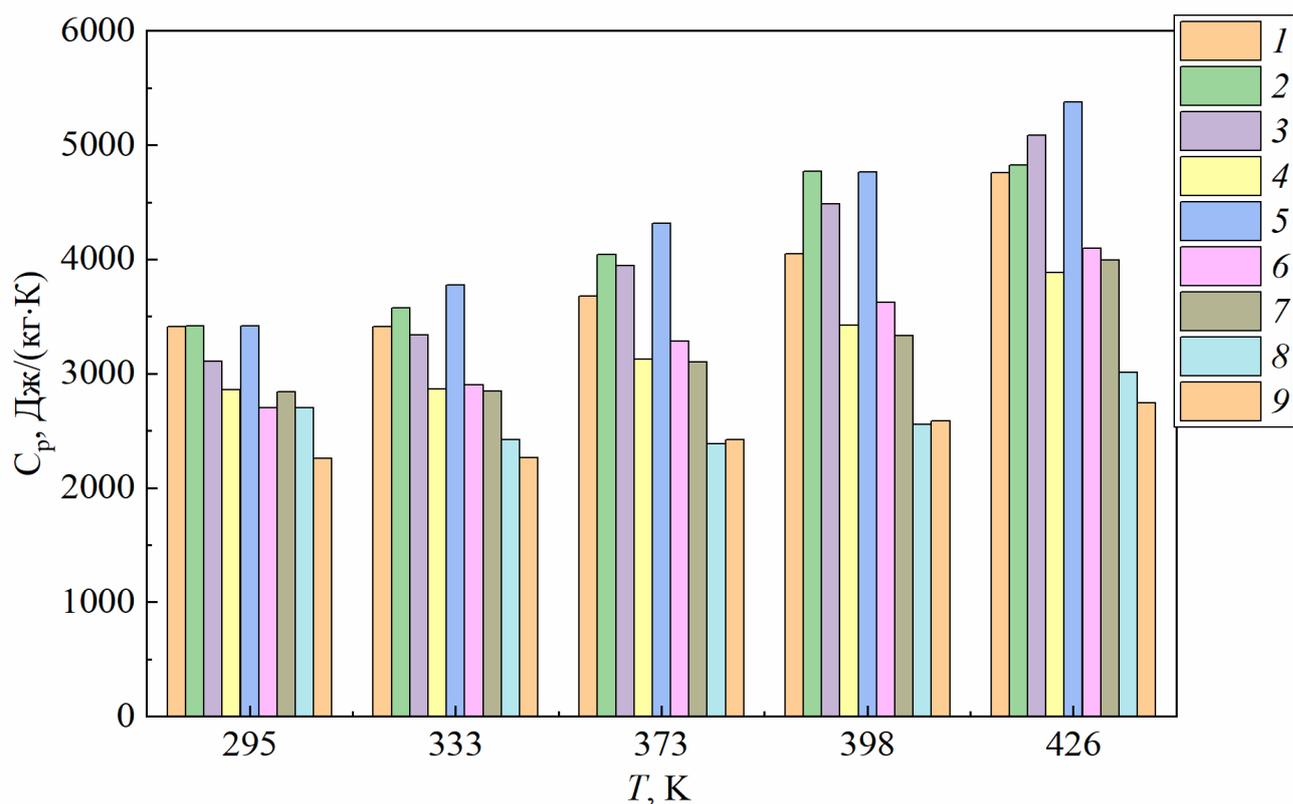
$$C_{\text{насып}} = C_{\text{ист}} \cdot \omega_{\text{тф}}^{\text{насып}} + C_{\text{возд}} \cdot (1 - \omega_{\text{тф}}^{\text{насып}}), \% , \quad (2.15)$$

где $\omega_{\text{тф}}^{\text{насып}}$ – объемная доля твердой фазы в насыпном образце, %; $\rho_{\text{насып}}$ – плотность образца в насыпном состоянии, кг/м³.

С использованием выражений (2.10)–(2.15) определены истинные значения теплофизических характеристик исследуемых горючих материалов (таблицы 2.3–2.5).

Установлено, что истинные значения выше значений, определенных для спрессованного состояния образцов, однако характер изменения истинных характеристик повторяет характер изменения значений теплофизических характеристик для спрессованного состояния (рисунок 2.6).





б

Рисунок 2.6 – Значения теплофизических характеристик горючих материалов с учетом истинной плотности (*а* – теплопроводность, *б* – теплоёмкость) [109]: 1 – листья березы (150 мкм); 2 – листья березы (100 мкм); 3 – листья березы (60 мкм); 4 – хвоя сосны (150 мкм); 5 – хвоя сосны (100 мкм); 6 – хвоя сосны (60 мкм); 7 – древесина (сосна) (150 мкм); 8 – древесина (сосна) (100 мкм); 9 – древесина (сосна) (60 мкм)

Полученные данные с использованием выражений (2.10)–(2.15) позволяют рассчитать теплофизические характеристики (теплоемкость и коэффициент теплопроводности) горючих материалов при любой насыпной плотности (таблицы 2.3–2.5).

Таблица 2.3 – Значения теплофизических характеристик древесины (сосны)
 ($\rho_{\text{ист}}=1200 \text{ кг/м}^3$ [113], $\rho_{\text{насып}}\approx 221,2 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{исх}}\approx 187 \text{ кг/м}^3$)

Температура, К	Истинные значения		Измельченный горючий материал (размер фракций около 150 мкм)		Горючий материал в исходном насыпном состоянии (щепа)	
	$\lambda_{\text{ист}},$ Вт/(м·К)	$C_{\text{ист}},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{\text{насып}},$ Вт/(м·К)	$C_{\text{насып}},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{\text{исх}},$ Вт/(м·К)	$C_{\text{исх}},$ Дж/(кг·К)
295	0,333	2839,5	0,082	1339,8	0,073	1289,3
333	0,338	2845,8	0,087	1357,9	0,076	1290,4
373	0,362	3104,2	0,091	1383,1	0,083	1334,1
398	0,378	3330,4	0,099	1554,2	0,087	1371,01
426	0,394	3995,9	0,098	1465,2	0,091	1415,7
Температура, К	Истинные значения		Измельченный горючий материал (размер фракций около 100 мкм)		Горючий материал в исходном насыпном состоянии (щепа)	
	$\lambda_{\text{ист}},$ Вт/(м·К)	$C_{\text{ист}},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{\text{насып}},$ Вт/(м·К)	$C_{\text{насып}},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{\text{исх}},$ Вт/(м·К)	$C_{\text{исх}},$ Дж/(кг·К)
295	0,289	2701,4	0,072	1297,6	0,067	1267,9
333	0,251	2424,4	0,067	1251,1	0,062	1225,1
373	0,234	2386,4	0,0681	1254,9	0,063	1222,7
398	0,239	2557,5	0,072	1293,6	0,067	1251,1
426	0,267	3009,3	0,075	1357,9	0,072	1324,6
Температура, К	Истинные значения		Измельченный горючий материал (размер фракций около 60 мкм)		Горючий материал в исходном насыпном состоянии (щепа)	
	$\lambda_{\text{ист}},$ Вт/(м·К)	$C_{\text{ист}},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{\text{насып}},$ Вт/(м·К)	$C_{\text{насып}},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{\text{исх}},$ Вт/(м·К)	$C_{\text{исх}},$ Дж/(кг·К)
295	0,242	2255,8	0,064	1228,07	0,059	1198,9
333	0,232	2266,3	0,063	1220,5	0,059	1200,5
373	0,242	2424,4	0,067	1243,9	0,065	1228,6
398	0,243	2588,6	0,073	1300,6	0,067	1255,9
426	0,241	2743,1	0,071	1307,8	0,068	1283,3

Таблица 2.4 – Значения теплофизических характеристик листьев березы ($\rho_{ист}=1360$ кг/м³ [113], $\rho_{насып}\approx 200$ кг/м³, $\rho_{исх}\approx 12$ кг/м³)

Температура, К	Истинные значения		Измельченный горючий материал (размер фракций около 150 мкм)		Горючий материал в исходном насыпном состоянии	
	$\lambda_{ист},$ Вт/(м·К)	$C_{ист},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{насып},$ Вт/(м·К)	$C_{насып},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{исх},$ Вт/(м·К)	$C_{исх},$ Дж/(кг·К)
295	0,531	3409,5	0,1	1360,3	0,029	1024,1
333	0,529	3408,3	0,101	1358,5	0,032	1024,2
373	0,548	3680,2	0,107	1398,3	0,036	1030,7
398	0,581	4047,8	0,121	1491,7	0,039	1035,9
426	0,649	4757,3	0,131	1601,9	0,041	1045,7
Температура, К	Истинные значения		Измельченный горючий материал (размер фракций около 100 мкм)		Горючий материал в исходном насыпном состоянии	
	$\lambda_{ист},$ Вт/(м·К)	$C_{ист},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{насып},$ Вт/(м·К)	$C_{насып},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{исх},$ Вт/(м·К)	$C_{исх},$ Дж/(кг·К)
295	0,516	3415,2	0,098	1361,2	0,029	1024,2
333	0,542	3572,1	0,103	1382,6	0,032	1025,5
373	0,591	4041,4	0,113	1450,9	0,036	1033,7
398	0,685	4770,6	0,137	1606,1	0,039	1041,8
426	0,593	4522,9	0,123	1565,2	0,048	1090,3
Температура, К	Истинные значения		Измельченный горючий материал (размер фракций около 60 мкм)		Горючий материал в исходном насыпном состоянии	
	$\lambda_{ист},$ Вт/(м·К)	$C_{ист},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{насып},$ Вт/(м·К)	$C_{насып},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{исх},$ Вт/(м·К)	$C_{исх},$ Дж/(кг·К)
295	0,454	3109,1	0,089	1315,9	0,029	1021,7
333	0,478	3337,6	0,094	1348,1	0,031	1023,7
373	0,535	3944,3	0,105	1436,8	0,036	1032,8
398	0,591	4484,9	0,122	1560,9	0,038	1039,4
426	0,637	5084,9	0,13	1653,3	0,049	1102,3

Таблица 2.5 – Значения теплофизических характеристик хвои сосны ($\rho_{ист}=1550$ кг/м³ [113], $\rho_{насып}\approx 206$ кг/м³, $\rho_{исх}\approx 30$ кг/м³)

Температура, К	Истинные значения		Измельченный горючий материал (размер фракций около 150 мкм)		Горючий материал в исходном насыпном состоянии	
	$\lambda_{ист},$ Вт/(м·К)	$C_{ист},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{насып},$ Вт/(м·К)	$C_{насып},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{исх},$ Вт/(м·К)	$C_{исх},$ Дж/(кг·К)
295	0,455	2860,7	0,081	1244,4	0,034	1039,5
333	0,465	2865,8	0,084	1245,1	0,036	1039,7
373	0,491	3126,9	0,091	1281,2	0,041	1048,7
398	0,519	3423,8	0,098	1328,9	0,043	1056,4
426	0,557	3883,8	0,102	1380,1	0,046	1069,01
Температура, К	Истинные значения		Измельченный горючий материал (размер фракций около 100 мкм)		Горючий материал в исходном насыпном состоянии	
	$\lambda_{ист},$ Вт/(м·К)	$C_{ист},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{насып},$ Вт/(м·К)	$C_{насып},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{исх},$ Вт/(м·К)	$C_{исх},$ Дж/(кг·К)
295	0,335	3417,7	0,065	1313,12	0,032	1049,9
333	0,375	3777,6	0,072	1357,4	0,034	1056,7
373	0,411	4317,1	0,079	1425,6	0,039	1071,05
398	0,434	4766,7	0,086	1501,04	0,042	1081,6
426	0,471	5373,7	0,091	1575,4	0,043	1097,06
Температура, К	Истинные значения		Измельченный горючий материал (размер фракций около 60 мкм)		Горючий материал в исходном насыпном состоянии	
	$\lambda_{ист},$ Вт/(м·К)	$C_{ист},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{насып},$ Вт/(м·К)	$C_{насып},$ Дж/(кг·К)	$\lambda_{исх},$ Вт/(м·К)	$C_{исх},$ Дж/(кг·К)
295	0,523	2700,9	0,091	1224,9	0,035	1036,5
333	0,542	2899,2	0,094	1249,4	0,037	1040,3
373	0,573	3285,04	0,101	1300,02	0,042	1051,7
398	0,604	3621,6	0,113	1373,5	0,044	1060,08
426	0,645	4093,7	0,119	1438,6	0,047	1072,9

2.2 Термокинетические константы термического разложения материала

В рамках диссертационных исследований экспериментальное определение термокинетических констант термического разложения материала проводилось в ходе термогравиметрического анализа, основанного на регистрации изменения массы образца в зависимости от температуры, на синхронном термоанализаторе «NETZSCH STA 449F3». Данный прибор позволяет проводить измерения в инертной и окислительной средах в диапазоне температур от 423 К до 2673 К.

В качестве исследуемого материала выбрана хвоя сосны, являющаяся наиболее пожароопасным материалом, встречающимся на объектах предприятий деревообработки. Повышенная пожарная опасность хвои обусловлена увеличенным содержанием органических веществ, которым свойственны высокие пожароопасные показатели – скипидар, смола и эфирные масла. Хвоя также имеет высокую теплотворную способностью, малую зольность и плотность (по сравнению с такими растительными горючими материалами, как ветки и листья) и высокие значения отношения площади к объему, что способствует распространению горения [122, 123].

Подготовка образцов заключалась в предварительном измельчении компонентов на быстроходной роторной мельнице «Pulverisette 14», имеющей автоматическое выравнивание числа оборотов для стабильного равномерного измельчения. Для исследования влияния плотности навеска материала спрессовывалась под разным давлением. Образцы из спрессованного материала взвешивались на лабораторных весах, после чего определялась их плотность. Высота и диаметр образцов измерялись микрометром. Проводились 3 измерения, результаты которых усреднялись. Систематическая погрешность измерения размеров образцов составила 0,005 мм. Абсолютная погрешность измерения плотности не превысила 1 %.

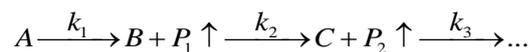
Размеры частиц материалов и плотности последних выбирались с учетом данных [77–79, 111, 112], где для размеров компонентов выделены диапазоны 60–150 мкм, а для плотности навески 200–955 кг/м³. Для проведения измерений

навеска исследуемого материала массой 50,5 мг помещалась в тигель прибора. Термический анализ проводился в следующих условиях [124]: температура 300 К – 1270 К, скорость нагрева 10 К/мин в среде аргона и кислорода с расходом газа 10 мл/мин. Диапазоны температур и скорость нагрева соответствовали данным параметрам при реальном пожаре. Кинетические константы термического разложения материала (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) вычислялись по методике [125].

Реакции термического разложения материала могут быть описаны различными схемами [70]: одним уравнением или с учетом нескольких реакций. Процесс деструкции материала сопровождается большим количеством промежуточных реакций, рассмотрение множества которых не предоставляется возможным. В связи с этим частью таких реакций (или процессов), как правило, пренебрегают. Выделяют в основном несколько стадий (с характерным температурным диапазоном для каждой) [74]. Одна стадия включает одну или несколько реакций. Для первой стадии характерно выделение влаги из образцов (реакция дегидратации). Следующая стадия сопровождается образованием газообразных продуктов. На третьей стадии происходят реакции разложения минерального вещества.

Термическое разложение горючего материала происходит не во всем исследуемом температурном диапазоне. На начальных стадиях происходит прогрев материала до температур, при которых начинают разрушаться наименее прочные связи. После этого материал нагревается до температур, соответствующих началу деструкции следующей по прочности группы связей. В связи с этим весь процесс представляет собой совокупность последовательных стадий, в ходе которых происходит ступенчатое снижение массы исходного материала и выделение летучих продуктов. При этом по скорости выделения последних можно судить о скорости термодеструкции исходного материала. Скорость выделения летучих веществ на каждой стадии, как правило, можно описать уравнением реакции первого порядка с последующим определением констант скорости стадий [74]. Процесс термического разложения в целом будет отвечать схеме

последовательных реакций первого порядка. В данном случае рассматриваются не кинетические константы вполне определенных реакций индивидуальных веществ, а параметры суммарных процессов термического разложения, описывающих изменение общей массы образца при повышении его температуры с определенной скоростью. В диссертационном исследовании использовался наиболее перспективный метод, который предполагал определение кинетических констант процесса путем рассмотрения всего участка кривой ТГ, относящийся к одной брутто-стадии. Такой подход позволяет заметно повысить надежность определения кинетических параметров. Предполагалось, что исходное вещество *A* последовательно разлагается, образуя промежуточный твердый продукт *B* и летучий продукт *P*₁. Затем продукт *B* переходит в следующий промежуточный продукт *C* и выделяет летучий продукт *P*₂ и т.д.:



Скорость выделения летучих веществ на каждой стадии, как правило, описывается уравнением реакции первого порядка с последующим определением констант скорости соответствующих стадий. Процесс термического разложения в целом будет отвечать схеме последовательных реакций первого порядка. За скоростью процесса принято следить по общему накоплению летучих веществ [125], т.е. измерять их массу за определенный промежуток времени, а число стадий деструкции принимать равным двум (рисунок 2.7).

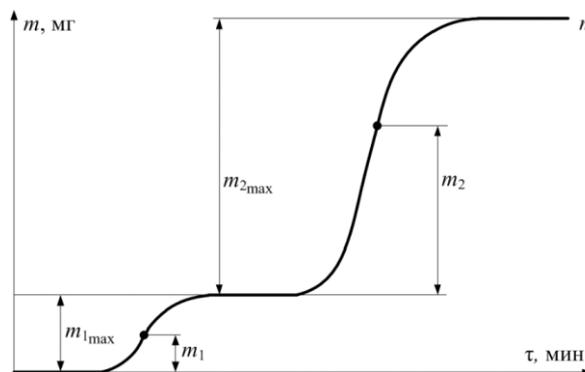


Рисунок 2.7 – Типичная кривая выделения летучих веществ при термическом разложении материала

Как видно из рисунка 2.7, кинетическая кривая выделения летучих веществ состоит из двух стадий. Каждая из них представлена S-образной линией. Такая форма обусловлена тем, что сначала скорость реакции растет по уравнению Аррениуса за счет увеличения константы скорости, а затем скорость деструкции падает в связи с разложением реагента. Каждая из таких реакций имеет свои кинетические параметры, которые рассчитываются с использованием уравнения Аррениуса:

$$K = k \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2.16)$$

При расчете энергии активации и предэкспоненциального множителя проводилась линеаризация экспериментальных данных ТГ (рисунок 2.8). Кинетические константы определялись графически. Для этого строился график в координатах $\ln(k)=f(1/T)$. Здесь k – скорость потери массы образца, T – температура. Энергия активации определялась из уравнения по величине угла наклона соответствующей прямой, а по точке пересечения последней с вертикальной осью определялась величина предэкспоненциального множителя.

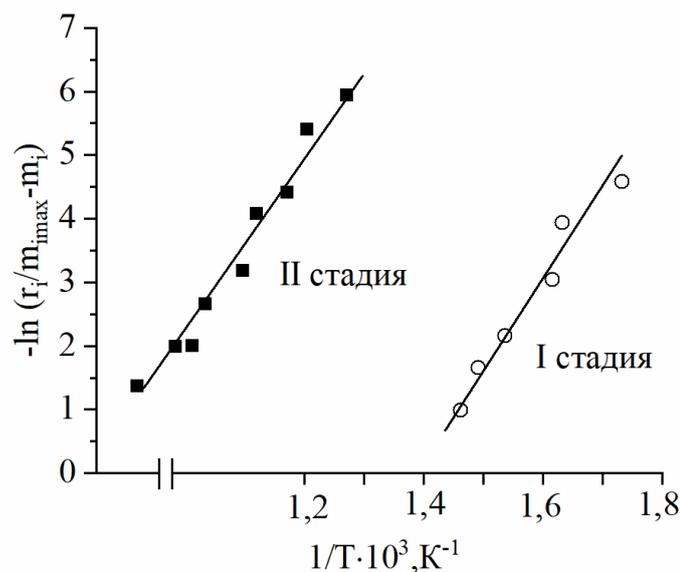


Рисунок 2.8 – Линеаризация температурной зависимости скорости термодеструкции [125]

В связи с тем, что кинетические параметры k и E вычисляются по тангенсу угла наклона, погрешность определения энергии активации и предэкспоненциального множителя в конечном счете зависит от точности построения аппроксимационной кривой. Точность аппроксимации может быть определена средней ошибкой аппроксимации, то есть отклонением расчетных значений от фактических. В настоящем исследовании средняя ошибка аппроксимации составила 21–28 %. При такой ошибке возможно отклонение значений энергий активации на 14–21 кДж/моль и логарифма предэкспоненциального множителя на 1,9–5.

Результатом термогравиметрического анализа являются установленные ТГ и ДТГ кривые (рисунок 2.9), которые демонстрируют убыль и скорость убыли массы от температуры, а также тепловые эффекты протекающих реакций. Определены пиковые температуры, при которых происходят существенные изменения скорости убыли массы, максимальные значения которых на рисунке 2.11 иллюстрируются экстремумами.

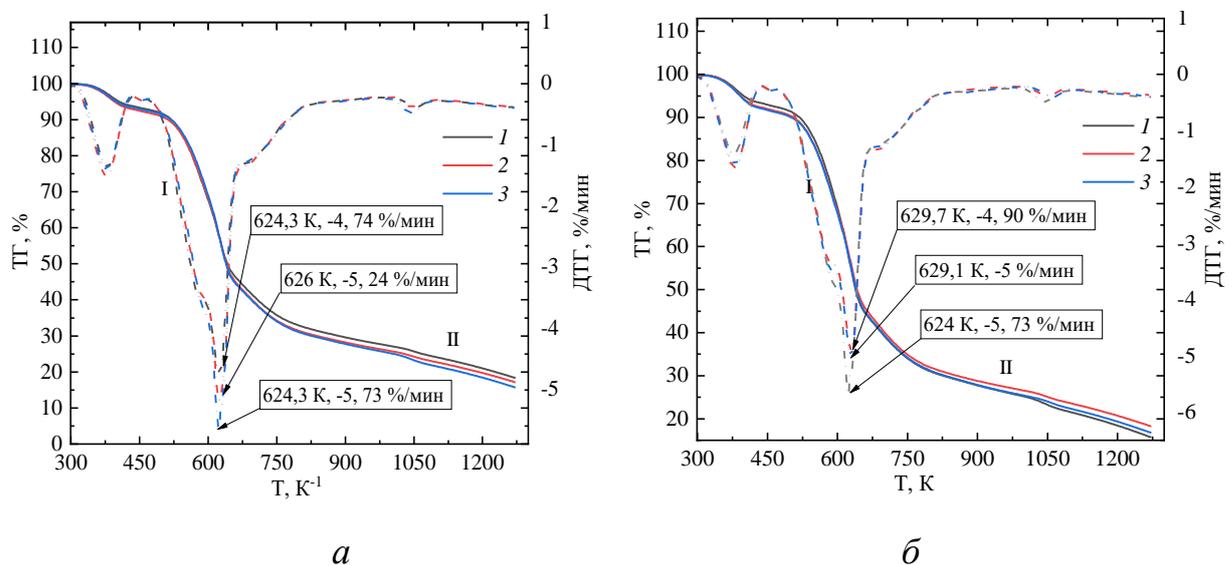


Рисунок 2.9 – Результаты [124] ТГ (I), ДТГ (II) анализов в среде аргона для хвои сосны при насыпной плотности материала и варьировании размера частиц (а): 1 – 60 мкм; 2 – 100 мкм; 3 – 140 мкм; при размерах частиц около 140 мкм и варьировании плотности навески материала (б): 1 – 206 кг/м³; 2 – 736 кг/м³; 3 – 955 кг/м³

По ТГ и ДТГ кривым, приведенным на рисунке 2.9, определены начальная стадия (выход влаги) и продолжительность процесса сушки. Видно, что процесс выхода влаги для исследованных материалов происходит в диапазоне температур 293–428 К (с пиковым значением при температуре около 373 К). Стадия, на которой происходит выход летучих веществ протекает в диапазоне температур 473–773 К. Данная стадия оказывает существенное влияние на процесс термического разложения горючего материала. Пик скорости выходы летучих веществ в зависимости от размера частиц материала отмечается для температур 624–626 К. При данной температуре происходит разложение гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. В зависимости от размера частиц материала и газовой среды конечная температура процесса сушки изменялась в диапазонах от 383 до 423 К.

На рисунке 2.9 видно, что размер частиц практически не влияет на пиковые значения температур стадий разложения. Однако изменение размера частиц оказывает существенное влияние на скорость потери массы, которая, в свою очередь, вызывает изменение химической кинетики. В частности, видно (рисунок 2.9), что увеличение размера частиц приводит к росту скорости потери массы при пиковых значениях температур. Из этого следует, что повышенный градиент температуры оказывает заметное влияние на скорость потери массы для более крупных размеров частиц. Из рисунка 2.9 видно, что на начальных стадиях частицы меньшего размера разлагаются быстрее, чем более крупные. При повышении температуры скорость реакции для частиц меньшего размера увеличивается медленнее, чем для крупных – пиковая скорость потери массы становится выше. На завершительной стадии термического разложения горючего материала происходило незначительное изменение его массы.

Для определения кинетических параметров осуществлялась линеаризация полученных данных в координатах $\ln(k) = f(1000/T)$ (рисунок 2.10). Полученные с использованием рисунка 2.10 термокинетические константы разложения горючего материала в инертной и окислительной средах при варьировании размеров частиц приведены в таблице 2.6. Установлено, что чем больше размер частиц, тем выше значение энергии активации и предэкспоненциального множителя (аналогичные

результаты получены в [80]). Это обусловлено тем, что при увеличении размера частиц интенсивность процесса их взаимодействия с окислителем (кислородом) снижается, что препятствует раннему началу разложения. Также видно, что на первом температурном участке (723–813 К) энергия активации увеличена для самого мелкого размера частиц (аналогичные заключения сформулированы и в [126]). Это вызвано агломерацией частиц меньшего размера в данном диапазоне температур.

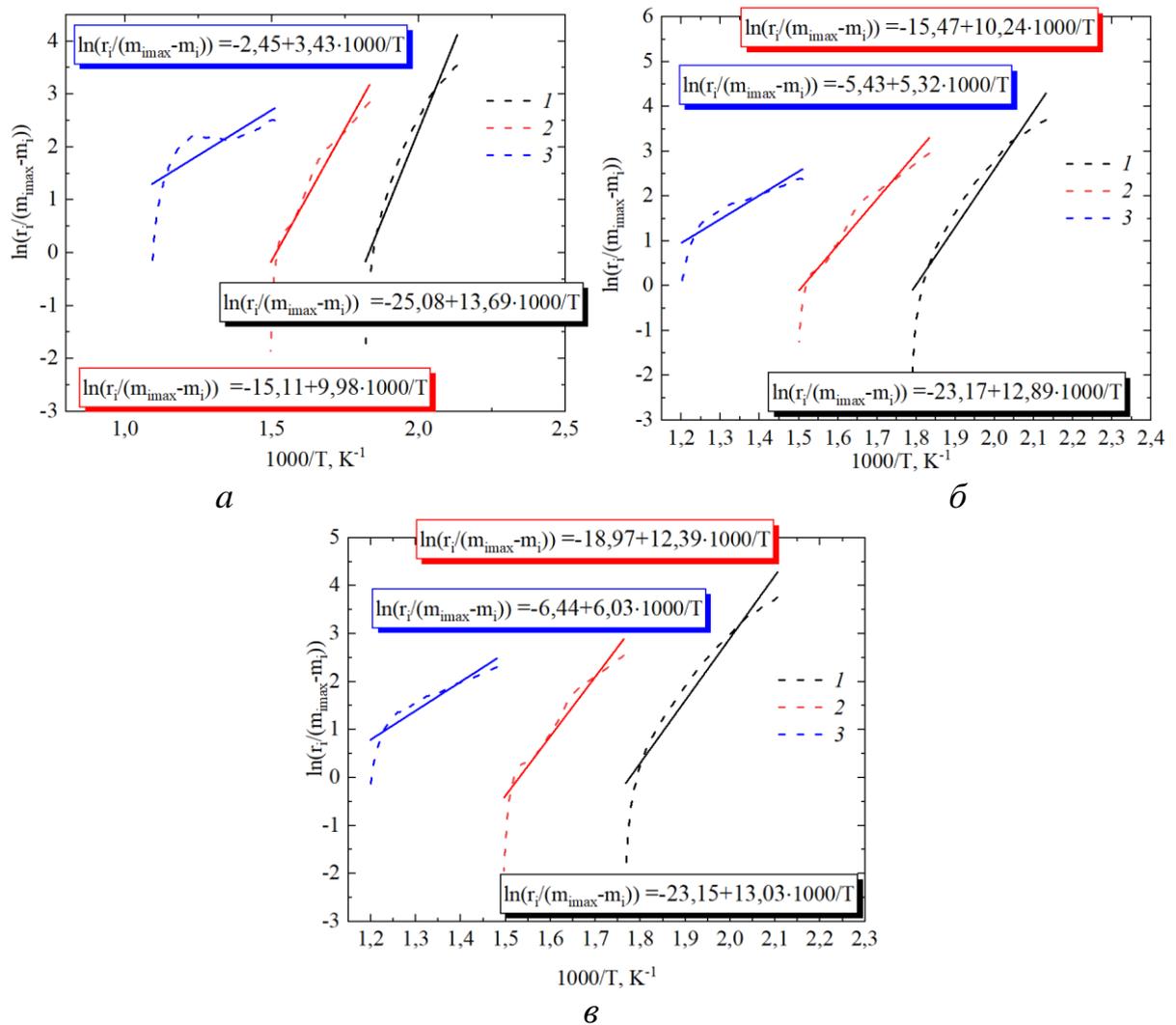


Рисунок 2.10 – Линейаризация температурной зависимости скорости термодеструкции хвой в инертной среде при варьировании размера частиц [124]:
 а – 60 мкм; б – 100 мкм; в – 140 мкм; температурные участки (табл. 2.6): 1 – первый, 2 – второй, 3 – третий

Таблица 2.6 – Термокинетические константы термического разложения хвои сосны в инертной и окислительной среде при варьировании размера частиц (при плотности материала 206 кг/м³) [124]

Инертная среда						
Размер частиц, мкм	E_1 , кДж/моль	k_2 , 1/с	E_2 , кДж/моль	k_2 , 1/с	E_3 , кДж/моль	k_3 , 1/с
	723–813 К		813–923 К		923–1173 К	
60	113,8	$8,12 \cdot 10^{10}$	82,93	$4,12 \cdot 10^6$	38,5	$1,154 \cdot 10^2$
100	107,1	$1,15 \cdot 10^{10}$	85,06	$5,21 \cdot 10^6$	44,22	$2,28 \cdot 10^2$
140	108,3	$1,125 \cdot 10^{10}$	103	$1,73 \cdot 10^8$	50,08	$6,25 \cdot 10^2$
Окислительная среда (723–1173 К)						
Размер частиц, мкм	E , кДж/моль			k , 1/с		
60	197,2			$1,02 \cdot 10^{13}$		
100	134,7			$6,26 \cdot 10^8$		
140	183,8			$2,11 \cdot 10^8$		

В целом, для первого температурного участка характерно наименьшее изменение энергии активации (в пределах 4,8 %), в то время как для второго (723–813 К) и третьего (923–1173 К) температурных участков установлены существенно большие изменения этого параметра на: 19 % и 23 %, соответственно. При сравнении результатов, представленных в таблице 2.6, видно, что энергии активации термического разложения в окислительной среде выше, чем при разложении в инертной среде. При этом энергия активации процесса термического разложения максимальна для частиц наименьших размеров (60 мкм), что также может быть объяснено эффектом агломерации мелких частиц, описанным выше. Для разрушения межмолекулярных связей и разложения навески материала с малыми размерами частиц требуется меньше энергии для разложения гемицеллюлозы и целлюлозы. По ТГ кривой определено процентное содержание коксового остатка (таблица 2.7). Из таблицы 2.7 видно, что остаточная масса частиц большего размера меньше, чем для хвоинок малых размеров. Горючий материал с размерами частиц 140 мкм дает наименьшую массу остаточной золы (2,97 %). Эти результаты удовлетворительно коррелируют с предыдущими исследованиями

влияния размера частиц на горение биомассы [126]. Зарегистрированный в проведенных экспериментах [124] эффект снижения остаточной массы образцов хвой сосны в результате термического разложения с ростом размеров частиц материала обусловлен установленными особенностями химических процессов, протекающих при разложении хвой. При укладке навески хвой с разными размерами частиц формируются пористые структуры с разными характерными размерами пор – чем больше размеры частиц, тем больше размер каждой отдельной поры.

Таблица 2.7 – Установленные [124] в экспериментах значения остаточной массы в инертной и окислительной средах при и плотности материала 206 кг/м³

Размер частиц, мкм	Остаточная масса, %	
	Инертная	Окислительная
60	18,29	4,04
100	17,09	3,42
140	15,67	2,97

При нагреве и последующем термическом разложении слоя материала происходит несколько установленных химических процессов взаимодействия твердых продуктов термического разложения хвой (кокса) с кислородом воздуха, который относительно легко проникает в крупные по размерам поры, соответствующие большим размерам частиц хвой перед укладкой. В результате происходит окисление углерода кокса с образованием газообразных оксидов углерода. При нагреве и термическом разложении слоя материала из крупных частиц (140 мкм), крупные поры (закрытые на начальной стадии нагрева) раскрываются, и кислород легко диффундирует к поверхности углерода кокса. При малых размерах пор часть их раскрывается, и описанные реакции взаимодействия кислорода воздуха с углеродом твердых продуктов термического разложения хвой в некоторой части пор не протекают.

Аналогичные исследования приведены для различной плотности укладки горючего материала (рисунок 2.11б). На рисунке 2.11б зарегистрировано смещение

пика скорости потери массы к более высоким температурам при повышении данного параметра. Из рисунка 2.11б также видно, что для плотностей 736 кг/м³ и 955 кг/м³ термогравиметрические кривые накладываются друг на друга и пик скорости потери массы мало отличается. В то же время заметно достаточно резкое увеличение максимума скорости потери массы при плотности материала 206 кг/м³. При уменьшении плотности слоя расстояние между порами увеличивается и увеличение скорости потери массы обусловлено аналогичными эффектами, происходящими при разложении навески материала с большими размерами частиц (и, соответственно, размерами пор).

В таблице 2.8 представлены термокинетические константы термического разложения материала в инертной и окислительной средах при варьировании плотности материала, полученные для трех температурных диапазонов (участков).

Таблица 2.8 – Термокинетические константы термического разложения хвой в инертной и окислительной среде при размерах частиц около 140 мкм и варьировании плотности материала [124]

Инертная среда						
Плотность материала, кг/м ³	E_1 , кДж/моль	k_2 , 1/с	E_2 , кДж/моль	k_2 , 1/с	E_3 , кДж/моль	k_3 , 1/с
	723–813 К		813–923 К		923–1173 К	
206	108,3	$1,125 \cdot 10^{10}$	103	$1,73 \cdot 10^8$	50,08	$6,25 \cdot 10^2$
736	88,66	$1,18 \cdot 10^8$	106,7	$3,25 \cdot 10^8$	22,85	5,26
955	81,62	$9,5 \cdot 10^7$	98,49	$6,75 \cdot 10^7$	29,9	16,05
Окислительная среда (723–1173 К)						
Плотность материала, кг/м ³	E , кДж/моль			k , 1/с		
206	183,8			$2,11 \cdot 10^8$		
736	211			$2,14 \cdot 10^{14}$		
955	185,2			$5,6 \cdot 10^{12}$		

Из таблицы 2.8 видно, что при увеличении плотности горючего материала от 206 кг/м³ до 955 кг/м³ энергия активации достаточно значительно уменьшается на первом и третьем участках. В частности, для первого участка изменение составляет

25 %, для третьего – 40 %. Эти результаты экспериментов дают основания для формулировки гипотезы о связи кинетических характеристик процессов разложения материала с условиями теплопереноса в нем.

Увеличение плотности материала в несколько раз по существу приводит к снижению пористости и, соответственно, повышению эффективной теплопроводности материала. В результате образцы с высокой плотностью прогреваются существенно быстрее образцов с низкой плотностью. Соответственно, быстрее происходит и процесс термического разложения хвои в идентичных условиях нагрева. Эти закономерности проявляются при обработке результатов экспериментов и заключаются в изменении численных значений энергии активации термического разложения хвои. Значения остаточной массы материала приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Установленные в экспериментах значения остаточной массы в инертной и окислительной средах при размерах частиц хвои около 140 мкм [124]

Плотность образца, кг/м ³	Остаточная масса, %	
	Инертная среда	Окислительная среда
206	15,67	2,97
736	18,24	3,91
955	16,71	3,12

На рисунке 2.11 приведены зависимости энергии активации для трех температурных диапазонов от размера частиц и плотности горючего материала. Для анализа влияния определяющих факторов (размера частиц и плотности материала) на рисунке 2.11 представлены аппроксимационные выражения. Полученные аппроксимационные выражения целесообразно использовать для прогнозирования процесса термического разложения материалов в широком диапазоне, соответствующим реальным очагам горения.

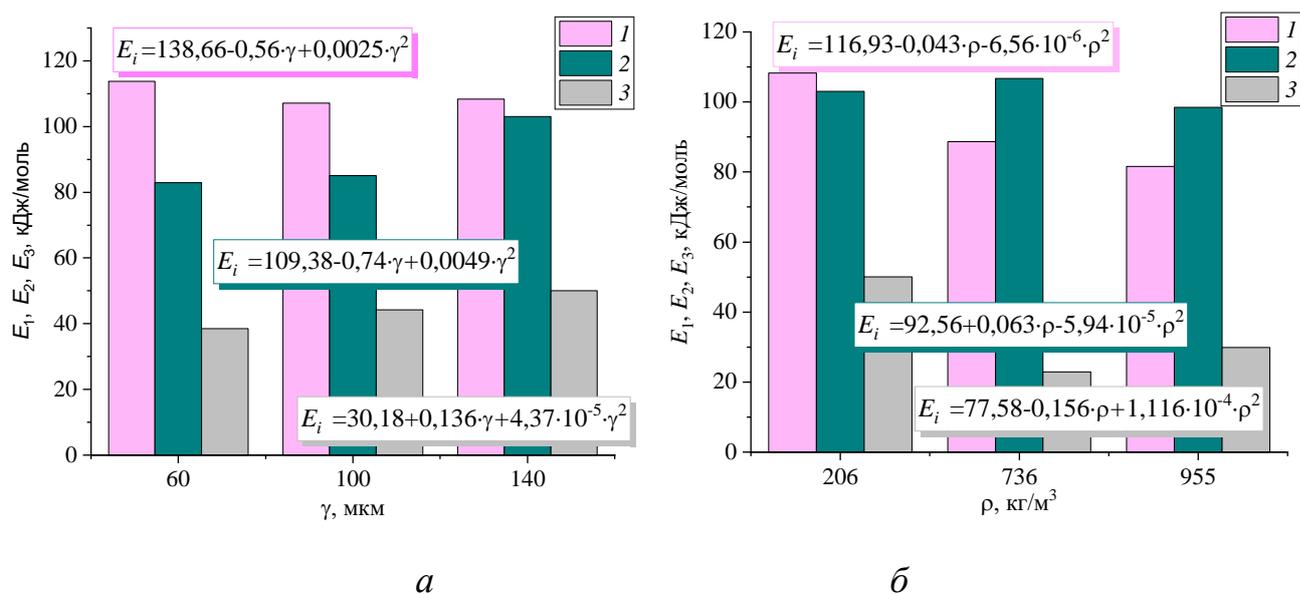


Рисунок 2.11 – Зависимости энергии активации от размеров частиц (при насыпной плотности) (а) и от плотности образца (при размерах частиц около 140 мкм) (б) хвой сосны в инертной среде [124]. Участки: 1 – первый, 2 – второй, 3 – третий

Важным является сравнение результатов настоящего исследования с другими работами. Результаты подобных экспериментов приведены в [69, 73, 74, 80, 126–128]. В таблице 2.10 представлены полученные ранее термокинетические константы горючих материалов [69, 73, 74, 80, 126–128].

Таблица 2.10 – Установленные ранее термокинетические константы термического разложения горючих материалов в инертной и окислительной средах [124]

Тип горючего материала	E , кДж/моль	k , 1/с
	Инертная среда	
Ветки (сосна) (0,17–0,4 мм) [69]	167,6	$4,05 \cdot 10^4$
Кора сосны (0,17–0,4 мм) [69]	184,3	$2 \cdot 10^5$
Хвоя (0,17–0,4 мм) [69]	164,3	$2,69 \cdot 10^4$
Древесина (дуб) [73]	160,3	$5,5 \cdot 10^{10}$
Древесина (сосна) [74]	86,31	$8,07 \cdot 10^4$
Хвоя [126]	291,5	–
Кора оливы (1–1,5 мм) [128]	69	$8,1 \cdot 10^3$
Кора оливы (2–2,8 мм) [128]	64	$1,09 \cdot 10^3$

Продолжение таблицы 2.10

	Окислительная среда					
	723–813 К		813–923 К		923–1173 К	
Тип горючего материала	E_1 , кДж/моль	k_1 , 1/с	E_2 , кДж/моль	k_2 , 1/с	E_3 , кДж/моль	k_3 , 1/с
Сосновые ветки (0,17–0,4 мм) [69]	93,2			1,3·10 ³		
Кора сосны (0,17–0,4 мм) [69]	73,1			2,7·10 ²		
Кора оливы (<0,5 мм) [128]	53			5,4·10		
Кора оливы (1–1,5 мм) [128]	58			5,4·10		
Кора оливы (2–2,8 мм) [128]	52			7,4		
Лигнит (38 мкм) [126]	53,11	4·10 ⁸	200,74	2,9·10 ⁹	422,49	3,4·10 ¹⁹
Лигнит (150 мкм) [126]	48,24	1,7·10 ³	197,66	2,2·10 ⁹	517,2	2,7·10 ²⁴
Лигнит (2360 мкм) [126]	41,03	5,4	151,2	5,2·10 ⁶	–	–
Ветки сосны (<75 мкм) [80]	207,43	3,1·10 ⁷	45,67	1,7·10	33,82	2,71
Ветки сосны (75–150 мкм) [80]	232,21	2,02·10 ⁸	55,27	4,2·10	32,78	2,71
Ветки сосны (150–300 мкм) [80]	246,68	7,2·10 ⁸	67,25	1,26·10 ²	33,52	2,71
Хвоя сосны (<75 мкм) [80]	178,74	3,01·10 ⁶	43,14	2,2·10	34,64	3,89
Хвоя сосны (75–150 мкм) [80]	188,51	8,1·10 ⁶	49,19	3,9·10	34,34	4,26
Хвоя сосны (150–300 мкм) [80]	184,43	4,9·10 ⁶	52,46	5,9·10	34,57	3,706

В целом условия проведения измерений в [69, 73, 74, 80, 126–128] и настоящем исследовании близки. В частности, диапазон температур составляет 298–1073 К [73, 80, 126]. Скорости нагрева, как правило, не превышали 50 К/мин. В [126] диапазон скоростей составлял 10–50 К /мин, в [80] – от 5 до 20 К/мин. Различия, в основном, есть в способах подготовки образцов и их форме (порошок, крупные гранулы или щепки). Также, например, в некоторых работах [126] предварительная сушка образцов не проводилась, в других образцы перед измерением предварительно высушивались. Плотность и размер частиц порошков также отличались. Расхождение в результатах в выше процитированных работах может быть объяснено различиями в условиях проведения экспериментов или в математических моделях, с помощью которых определяли энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Например, в [74, 126] измерения проводились при более высоких температурах (298–1373 К), а в [69] при более низких – от 413 К до 703 К.

Полученные значения энергий активации хвои сосны сопоставимы с результатами, представленными в [69, 80]. Отклонения результатов не превышают 30–45 %. Они, главным образом, обусловлены отличиями условий проведения измерений. Так, например, в [80] перед испытаниями образцы хранились в печи в течение 48 часов при постоянной температуре 358 К. В настоящей работе предварительная сушка образцов не проводилась с целью соответствия реальным условиям. В [80] значения энергий активации представлены для группы частиц (например, для широких диапазонов размеров частиц: 75–150 мкм и 150–300 мкм). Различия также обусловлены разной скоростью нагрева, которая оказывает влияние на кинетику термического разложения [80]. В частности, в [80] измерения проводились для скорости 2 К/мин, в [69] – для скорости 0,17 К/мин, в диссертационном исследовании скорость нагрева составляла 10 К/мин, что соответствует реальным условиям термического разложения горючих материалов при распространении горения. Так, в [69] при сравнении результатов для инертной и окислительной среды (приведено в таблице 2.8) установлено, что константа скорости разложения в окислительной среде выше, чем константа скорости разложения в инертной среде при низких скоростях нагрева (0,17 К/с), и ниже при высокой скорости нагрева (150 К/с). Данные заключения коррелируют с полученным в настоящей работе результатом – увеличение значений энергии активации и предэкспоненциального множителя в условиях окислительной среды. Различие результатов и достаточно широкий диапазон значений термокинетических постоянных (энергии активации и предэкспоненциального множителя) связаны также с характеристиками образца: размером, массой, формой. Вышеперечисленные факторы могли оказать влияние на вид термогравиметрических кривых, и, как следствие, на воспроизводимость результатов.

2.3. Состав газообразных продуктов термического разложения материалов

Поскольку возгорания в помещениях относятся к пожарам в замкнутом пространстве, характерные процессы горения твердого горючего материала отличаются от аналогичных процессов на открытом пространстве. В связи с этим проектирование экспериментального стенда осуществлялось таким образом, чтобы эксперименты по горению твердых горючих материалов проводились в замкнутом пространстве.

Для проведения экспериментов из каждой группы категорий помещений выбраны наиболее распространенные материалы, имеющие класс горючести Г1–Г4: линолеум поливинилхлоридный, линолеум на тканевой основе, древесноволокнистая плита (ДВП), древесно-стружечная плита (ДСП), рулонная офисная штора (пластик, полиэстер) – офисное здание; поливинилхлоридная панель (ПВХ) – офисное здание, складское помещение, специализированные объекты; древесина (ель) – складское помещение. Характеристики исследуемых материалов с использованием известных результатов исследований приведены в таблице 2.11. Из таблицы 2.11 видно, что исследуемые материалы в основном содержат углерод и кислород, и в меньшей степени водород.

Таблица 2.11 – Результаты технического и элементного анализа [129–132]

Материал	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	Q ^a _{s,v} , МДж/кг	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	N ^{daf} , %	S _t ^d , %	O ^{daf} , %
Древесина (сосна)	7,8	1,9	81,5	18,9	50,32	6,05	0,24	0,1	40,70
ПВХ [129]	5	0,5		14–21	37,87%	4,91	0,1		2,2
ДСП [130]	7–10	0,33– 0,54	83,26– 84,15	17,54– 18,27	42,6– 43,4	5,5– 5,8	1,9– 2,1	0,029– 0,034	48,16– 49,87
ДВП [130]	5–12	0,91– 1,12	82,15– 83,22	18,91– 19,22	47,9– 48,4	6,0– 6,2	2,86– 3,12	0,054– 0,058	41,16– 42,3
Шторы из полиэстера [131]	0,96	0,06– 0,2	84,3	15,72	64,22 [132]	4,9	3,4	0,55 [132]	23,2
Линолеум (резина) [131]	5	11,6	49	25,79	65	5	0,2	0,6	12,6

Проведение экспериментальных исследований по определению концентраций компонентов продуктов термического разложения и горения материалов осуществлялось с использованием методики и стенда, приведенных на рисунке 2.12.

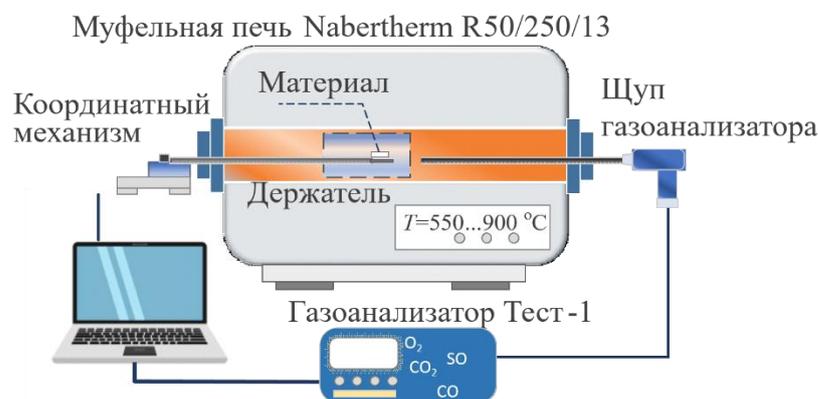


Рисунок 2.12 – Схема стенда при регистрации концентраций газов, формирующихся при нагреве материалов [133]

Образцы твердых горючих материалов взвешивались на аналитических весах ViBRA HT 84RCE (дискретность измерения 0,0001 г) и размещались на держателе, представляющим сетку из нержавеющей стали (размер ячеек 0,5×0,5 мм). Образцы нарезались на небольшие элементы равного размера (длина 20 мм, ширина 4 мм). Подготовленные таким образом образцы укладывались в навеску массой $m=0,2$ г. Начальная масса навески m для всех типов горючих материалов поддерживалась на уровне 0,2 г за счет изменения количества одинаковых по размеру элементов. Аналогичная подготовка навески горючего материала проводилась и для комбинированных очагов. Навеска из смешанных (комбинированных) материалов подготавливалась из комбинации двух типов материалов с массовыми долями 50 % каждый (с массой 0,1 г). Перед измерением материалы хранились при комнатной температуре (около 298 К) в течение 72 часов для уравнивания атмосферной влажностью. Сушка образцов при более высокой температуре не проводилась. В реальных условиях пожара в помещении материалы могут воспламениться от открытого источника огня, от предметов, нагретых до высоких температур, или от

горячих газов. В связи с этим в экспериментах воспроизводились условия возникновения горения материалов в закрытом помещении, вызванные лучистым теплообменом от нагретых до высоких температур объектов, а также воспламенение материала под действием открытого пламени. Для создания среды высокотемпературного окислителя использовалась теплоизолированная трубчатая муфельная печь Nabertherm R 50/250/13 (максимальная температура 1573 К).

Печь предварительно нагревали до необходимой температуры, которая на протяжении всего эксперимента оставалась постоянной. Контроль и установка необходимой температуры в печи обеспечивались с помощью встроенных регулятора и термопары типа S (платинородий-платиновая; максимальная рабочая температура 1623 К, предел допускаемых отклонений ± 1 К). В ходе проведения экспериментов температура окислителя варьировалась в диапазоне 523–1173 К. Данные условия нагрева выбраны для симуляции объемного нагрева материалов в помещении, температура в котором способна инициировать процессы термического разложения. Анализ литературных источников показал, что в зависимости от размеров помещения, количества горящих материалов и условий нагрева, температура окислителя может лежать в диапазоне 623–1273 К [129–131]. Существуют три стадии развития пожара в помещении, отличающиеся температурами и скоростями нагрева. Начальная характеризуется локальным возникновением возгорания, увеличением горячей зоны и ростом температуры до температур около 273 К с темпом роста около 10 К/мин [129–131]. Стадия объемного возгорания характеризуется заполнением пламенем практически всего объема помещения и повышением температуры до 773–1173 К (скорость роста составляет около 50 К/мин). На стадии затухания пожар догорает и прекращается. В диссертационной работе исследовались условия, соответствующие первым двум стадиям. Скорость нагрева в муфельной печи 0–15 К/мин. Для каждого материала измерения проводились при четырех температурах из указанного выше диапазона [133]: температура воспламенения материала (473–573 К, средняя температура развития пожара в помещении (773–973 К), максимальная температура пожара в помещении (1173 К).

С использованием координатного механизма в муфельную печь вводились образцы горючих материалов и модульный зонд газоанализатора. Последний размещался в непосредственной близости от образца горючего материала (напротив отверстия, через которое вводился образец), а отверстия, предназначенные для ввода зонда и образца, закрывались теплоизоляционным материалом для исключения подсосов воздуха. Таким образом, обеспечивался контроль коэффициента избытка воздуха (во всех экспериментах он был около 1,1). С использованием термопары проводилось измерение температуры, до которой нагревается навеска горючего материала, а также длительность процесса его горения. Термопара подводилась к слою горючего материала, расположенного на сетке. Считалось, что пока температура горючего материала превышает температуру в муфельной печи более чем на 30 К, процессы термического разложения, гетерогенного и газофазного горения играют определяющую роль. Требуемый температурный режим с минимальными погрешностями (± 1 К) обеспечивался в центральной части трубки, где устанавливался стационарный режим нагрева. Внутренняя труба нагрева (диаметр 0,04 м, длина 0,45 м) муфельной печи выполнена из материала С530, характеризующегося высокой стойкостью к термоудару и газопроницаемостью. Внешний диаметр трубы составляет 0,05 м, длина обогреваемого участка 0,55 м. Температура в камере сгорания задавалась при помощи кнопок управления и цифрового дисплея, располагающихся на панели печи. При идентичных начальных условиях (температурах) проводилось 5 экспериментов в рамках одной серии. Результаты измерений усреднялись, определялись доверительные интервалы и случайные погрешности.

Состав газовой среды анализировался с использованием газоанализатора Тест 1 (погрешность измерения компонентов газовой смеси не превышает 5 %, инерционность измерения для использованных сенсоров составляла 5–15 с). Характеристики газоанализатора Тест 1 приведены в таблице 2.4. В состав газоанализатора входят модульный зонд, насос, система фильтрации проб и сборник конденсата. С использованием встроенного насоса и зонда

газоанализатора обеспечивалось постоянство потока газов к сенсорам и сбор большей части газов, выделяемых при горении. По завершению анализа для дальнейших измерений в газовую систему подавали продувочный газ.

Таблица 2.12 – Характеристики газоанализатора Тест 1

Компонент газовой смеси	Тип сенсора	Диапазон измерений	Погрешность	Быстродействие
Газоанализатор Тест-1				
O ₂	электрохимический	0–25 %	±0,2 об. %	≤15 с
H ₂	поляграфический	0–5 %	±0,2 об. %	≤35 с
CO ₂	оптический	0–30 %	±2 %	≤25 с
CH ₄	оптический	0–30 %	±5 %	≤25 с
CO	электрохимический	0–30 %	±5 %	≤35 с
H ₂ S	электрохимический	0–500 ppm	±5 %	≤45 с
SO ₂	электрохимический	0–1000 ppm	±5 %	≤45 с
Газоанализатор Testo-340				
O ₂	электрохимический	0–25 % об.%	±0,2 об. %	<20 с
CO	электрохимический	0–10000 ppm	±10 % от измеренного значения	<40 с
NO _x	электрохимический	0–4000 ppm	±5 ppm (0–99 ppm)	<30 с
SO ₂	электрохимический	0–5000 ppm	±10 ppm (0–99 ppm)	<40 с
CO ₂	–	0–CO _{2max}	±0,2 об. %	<40 с

Специализированное программное обеспечение Тест-1 позволяло регистрировать на ПК изменение газообразных продуктов термического разложения строительных и отделочных материалов (являющихся основными при пожаре и наиболее токсичными для человека) в реальном времени. Для идентичных исходных условий эксперимента проводились 5 измерений, результаты которых усреднялись. Для каждого набора экспериментальных данных рассчитывались средние значения, определялись доверительные интервалы. При осреднении учитывались результаты измерений, отличающиеся от средних значений не более чем на 5 %. Вычисление средних значений концентраций газообразных выбросов проводилось с применением метода трапеций. Для этого площадь под кривой разбивалась на множество трапеций, ширина которых

соответствовала временному интервалу, а высота концентрациям газа. После этого вычислялись площади каждой трапеции под кривой, которые затем складывались. Среднее значение рассчитывалось как отношение найденной площади ко всему интервалу времени, в течение которого регистрировалась концентрация газового компонента [134].

Для расчета использовалось следующее выражение:

$$C_{itv}^{avg} = \frac{\int_{t_0}^{t_n} C_{it}(t) dt}{t_n} = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{C_{it}(t_i) + C_{it}(t_{i+1})}{2} \cdot h}{t_n}, \quad (2.17)$$

где C_{itv}^{avg} – средние значения концентраций дымовых газов (% или ppm); t_0 – начало выделения газообразных продуктов термического разложения, с; t_n – окончание выделения газообразных продуктов термического разложения, с; h – шаг по времени, равный 1 с; $C_{it}(t_i)$ – среднее значение концентрации газа в момент времени i (% или ppm).

Экспериментально установлено [133], что основными выделяемыми при термическом разложении горючих строительных и отделочных материалов газами являются CO_2 , CO , H_2 , H_2S , SO_2 и CH_4 . При этом концентрации газов CO_2 , CO , H_2 , NO являются преобладающими на начальных стадиях пожара и интенсивного горения, а концентрации CO , CH_4 и NH_3 – при распространении горения [30, 92, 93].

Результаты экспериментальных исследований по определению газообразных продуктов (полученных в ходе проведения испытаний на нагрев) термического разложения типичных для жилых зданий, офисных помещений и складов строительных и отделочных материалов, приведены на рисунках 2.13 и 2.14. Термическое разложение и горение материалов, находящихся в помещениях и используемых в строительстве (древесина, пластик, текстиль), характеризуется определенными особенностями изменения двух основных компонентов дымовых газов: CO и CO_2 .

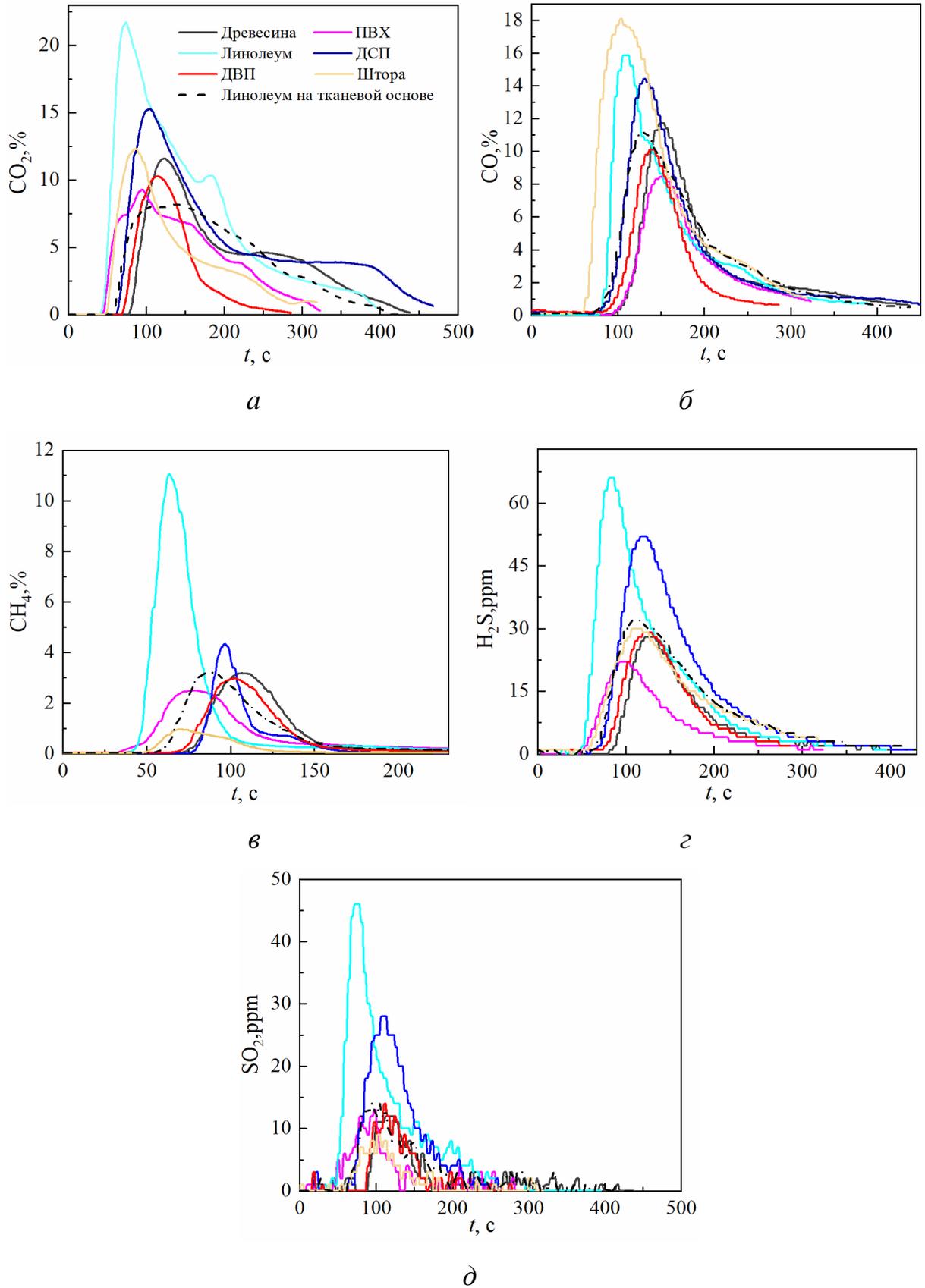


Рисунок 2.13 – Тренды CO₂ (а), CO (б), CH₄ (в), H₂S (г), SO₂ (д) при горении типичных материалов помещений при температуре 1173 К [133]

На начальных стадиях пожара во время термической деструкции материала концентрации оксида углерода растут, а при переходе к интенсивному пламенному горению начинают снижаться. При этом концентрации углекислого газа, наоборот, увеличиваются.

На рисунке 2.13 представлены тренды концентраций компонентов газовой смеси при температуре, соответствующей температуре в зданиях при пожаре ($T_g=1173$ К). Горение исследуемых образцов длилось 9–11 минут. Полученные тренды иллюстрируют существенные отличия не только концентраций анализируемых газов, но и длительностей сохранения высоких значений последних. В частности, видно, что максимальный выход CO_2 и CO соответствует древесине и тканевыми шторам (42,3 % и 38,9 %, соответственно). Это объясняется высоким содержанием углерода в данных материалах – в древесине около 50 %, в пластике и полиэстере (рулонные шторы) и линолеуме около 65 % (таблица 2.11) по сравнению с остальными образцами. Повышенное содержание золы в материале приводит к образованию зольной оболочки. Это затрудняет диффузию кислорода к центру материала при горении, вызывая тем самым неполное сгорание материала. Наибольшие показатели зольности имеют такие материалы, как линолеум, ДВП, древесина и ПВХ (таблица 2.11).

В таблице 2.13 можно заметить, что наибольшие значения остаточной массы соответствуют перечисленным материалам. Под остаточной массой понималась оставшаяся после окончания испытаний на нагрев масса образцов m_r . Масса после испытания определялась согласно ГОСТ 30244-94 – образующиеся после испытания продукты карбонизации, зола и др. взвешивались и включались в массу образца после испытания. Процент оставшейся массы относительно исходной массы образца определялся по формуле: $m = m_r/m \cdot 100$ %.

Установлено, что остаточная масса линолеума составляет 23 % от массы исходного образца, остаточная масса ПВХ – 6,15 % от исходной массы, остаточная масса ДВП – 1,15 % от исходной массы материала. Неполное сгорание линолеума и ДВП приводит к росту концентраций CO при термическом разложении данных материалов в диапазоне температур 523–823 К.

Таблица 2.13 – Остаточная масса материала после выгорания навески массой 0,2 г [133]

Температура, К	Материал						
	Древесина	ПВХ	Линолеум	ДСП	ДВП	Линолеум на тканевой основе	Рулонная штора
	Остаточная масса, %						
Начало выделения газообразных продуктов	85,5 (523 К)	78 (573 К)	59,5 (573 К)	7,65 (623 К)	14 (623 К)	49 (623 К)	5,2 (673 К)
823	2,75	10	31,5	5,025	5,5	35,95	4,55
973	2,5	6,25	29	2,425	4,5	18,875	1,625
1173	0	6,15	23	1,1	1,15	2,6	0,95

В одинаковых условиях нагрева исследуемые материалы имели различную температуру поверхности. Например, при $T_g=823$ К шторы из полиэстера, ДСП, линолеум на тканевой основе и древесина имеют наибольшие значения T_s (1254 К, 1216 К, 1200 К, 1179 К, соответственно), а наименьшие – линолеум, ПВХ и ДВП (1145 К, 1140 К, 859 К, соответственно). При повышении температуры поверхности скорость протекания окислительных реакций увеличивается, что приводит к увеличению концентраций CO_2 , CO , H_2S , SO_2 и CH_4 для материалов с большими значениями T_s . Древесина полностью выгорает при температуре 1173 К (остаточная масса относительно исходной составляет 0 %). Существенная потеря массы при горении древесины связана с высоким содержанием в ее составе термически менее стабильных компонентов – гемицеллюлозы и целлюлозы (таблица 2.14). Низкая остаточная масса рулонных штор из полиэстера (0,95 %) обусловлена низким значением влажности исходного материала (таблица 2.11). При низком содержании влажности горение не прекращается, что обусловлено увеличением скорости распространения, вызванным отсутствием потери тепла на выход влаги. Необходимо отметить, что результаты исследований, полученные в проведенных опытах для древесины, хорошо коррелируют с данными [135]. В частности, установлено, что средние значения выхода CO_2 для древесины при температуре

1173 К составляют 12,71 %, а в [136] при такой же температуре концентрации углекислого газа составили 10,08–13,60 %.

При сравнении трендов концентраций CO_2 , CO , H_2S , SO_2 , CH_4 (рисунок 2.13), образующихся при термическом разложении ДСП и ДВП, можно заметить увеличение пиковых (максимальных) значений выбросов для ДСП по сравнению с ДВП на 50–70 %. Это связано с различающимся содержанием горючих веществ таких материалов. ДСП состоит из стружки и является более пористым материалом, благодаря чему характеризуется повышенной воспламеняемостью. Данные в таблице 2.14 показывают, что древесина содержит чуть больше гемицеллюлозы, чем ДСП и ДВП. Ее разложение может объяснить увеличение средних концентраций углекислого газа, образующихся в ходе термического разложения и горения древесины. Однако древесина содержит несколько меньше целлюлозы, чем ДСП и ДВП. Этим объясняется меньшие концентрации CO для древесины по сравнению с данными материалами в диапазоне температур 673–923 К. Концентрации CO и CO_2 для ДВП несколько выше, чем для ДСП, так как общее содержание целлюлозы и гемицеллюлозы в ДВП выше.

Таблица 2.14 – Анализ волокон [136]

Материал	Целлюлоза, %	Гемицеллюлоза, %	Лигнин, %
Древесина	44,26	22,2	30,54
ДСП	48,41	20,71	26,84
ДВП	49,38	20,92	26,63

Образование H_2S и SO_2 обусловлено наличием в исследуемых материалах серосодержащих компонентов (таблица 2.11). Из анализа экспериментальных результатов видно (рисунки 2.13, 2.14), что наибольшие концентрации H_2S и SO_2 образуются при разложении линолеума, шторы из полиэстера и древесины. Это обусловлено тем, что данные материалы характеризуются большим относительно остальных содержанием серы (0,6 %, 0,55 %, 0,1 % для линолеума, штор из полиэстера и древесины соответственно) в таблице 2.11 и малым содержанием

влаги (для штор из полиэстера и линолеума). Источниками серы, которая выделяется при термическом разложении древесины в виде H_2S и SO_2 , являются соединения серы, накопленные деревом в период его роста.

Разница в расположении экстремумов и форме кривых позволяет оценить расхождения в концентрациях газов для разных материалов: максимальное выделение CO_2 для линолеума и рулонных штор происходило в момент времени, равный 63 с; ПВХ – при 97 с; ДСП, ДВП, рулонных штор и линолеума на тканевой основе – около 115 с. Для трендов, описывающих выделение CO (рисунок 2.13б), характерна практически идентичная форма кривых (с одним локальным пиком). Однако положение таких экстремумов для всех материалов существенно отличается. В частности, для древесины и линолеума установлено отличие от ПВХ, ДСП, ДВП, рулонных штор и линолеума на тканевой основе (экстремум выделения газообразных выбросов приходится на интервал времени 135–150 с) на 54 % и 73 % соответственно. Через 200 с образование CO и CH_4 существенно снизилось, в то время как концентрации CO_2 , H_2S и SO_2 оставались высокими. Особенно наглядно данный эффект регистрировался для рулонных офисных штор, древесины и линолеума.

Важным результатом проведенных исследований является установление концентраций компонентов газов на начальных этапах развития пожара (при температуре термического разложения материала). Первичный очаг, то есть очаг пожара в самом начале его развития, как правило, является локальным (точечным) с небольшой интенсивностью тепловыделения. Площадь поверхности, которая непосредственно участвует в горении, т.е взаимодействует с окислителем и выделяет горючие газы при термическом разложении, намного меньше площади поверхности горючей нагрузки в помещении. При этом тенденции развития пожара во многом определяются точечным возгоранием на начальном этапе.

Значения концентраций дымовых газов, полученные в рамках лабораторных исследований, с учетом подходов, описанных в [20, 99, 137], можно использовать при настройке параметров систем пожаротушения. Исследования [20, 99, 137] обосновывают возможность применения результатов, полученных в масштабах

лабораторных испытаний (рабочих камер и установок), для описания характеристик процессов крупных пожаров в реальных помещениях. В частности, в [135] проведено исследование возгораний в тоннеле с использованием модели последнего. Коэффициент масштабирования составлял 1:4 по сравнению с автодорожным туннелем. Для переноса результатов исследований применялся метод масштабирования Фруда. Установлена удовлетворительная корреляция между результатами испытаний в масштабе модели и результатами крупномасштабных испытаний. Согласно исследованиям [20, 99, 137], проведение лабораторных экспериментов в небольшой камере является воспроизведением условий горения материалов в условиях пожара в отсеке или в условиях недостаточной вентиляции. Данные исследования расширяют понимание процессов выделения продуктов сгорания при возникновении локального горения типичных материалов помещений, закладывая основу для моделирования диапазонов концентраций дымовых газов, позволяющего спрогнозировать концентрации токсичных продуктов в горящем по всему объёму помещении и выработать стратегию по тушению пожара. В ходе экспериментов установлено [133], что даже частичная деструкция материалов сопровождается выделением группы газовых компонентов. Начальная стадия термического разложения материалов, сопровождающаяся выделением токсичных газов в малых количествах, начинается в диапазоне температур 523–673 К. Так, на рисунке 2.14 видно, что пороговая температура, при которой начинается выход окиси углерода, минимальна для древесины (523 К) и максимальна для рулонных штор (идентификация выбросов начинается только при температуре 673 К). Для остальных материалов инициирование выхода газообразных продуктов термического разложения происходит в диапазоне температур 573–623 К. Установлено, что выход диоксида углерода для всех рассмотренных материалов начинается при температуре более 573 К. При такой температуре происходит переход от тления материала к его горению. Экспериментально показано, что распознавание очага горение возможно на начальных стадиях деструкции материала, так как уже на этом этапе несмотря на отсутствие внешних признаков

горения (в частности, пламени или дыма), происходит выделение CO_2 , CO , CH_4 , H_2S и SO_2 в количестве, регистрируемом сенсорами (газоанализатором).

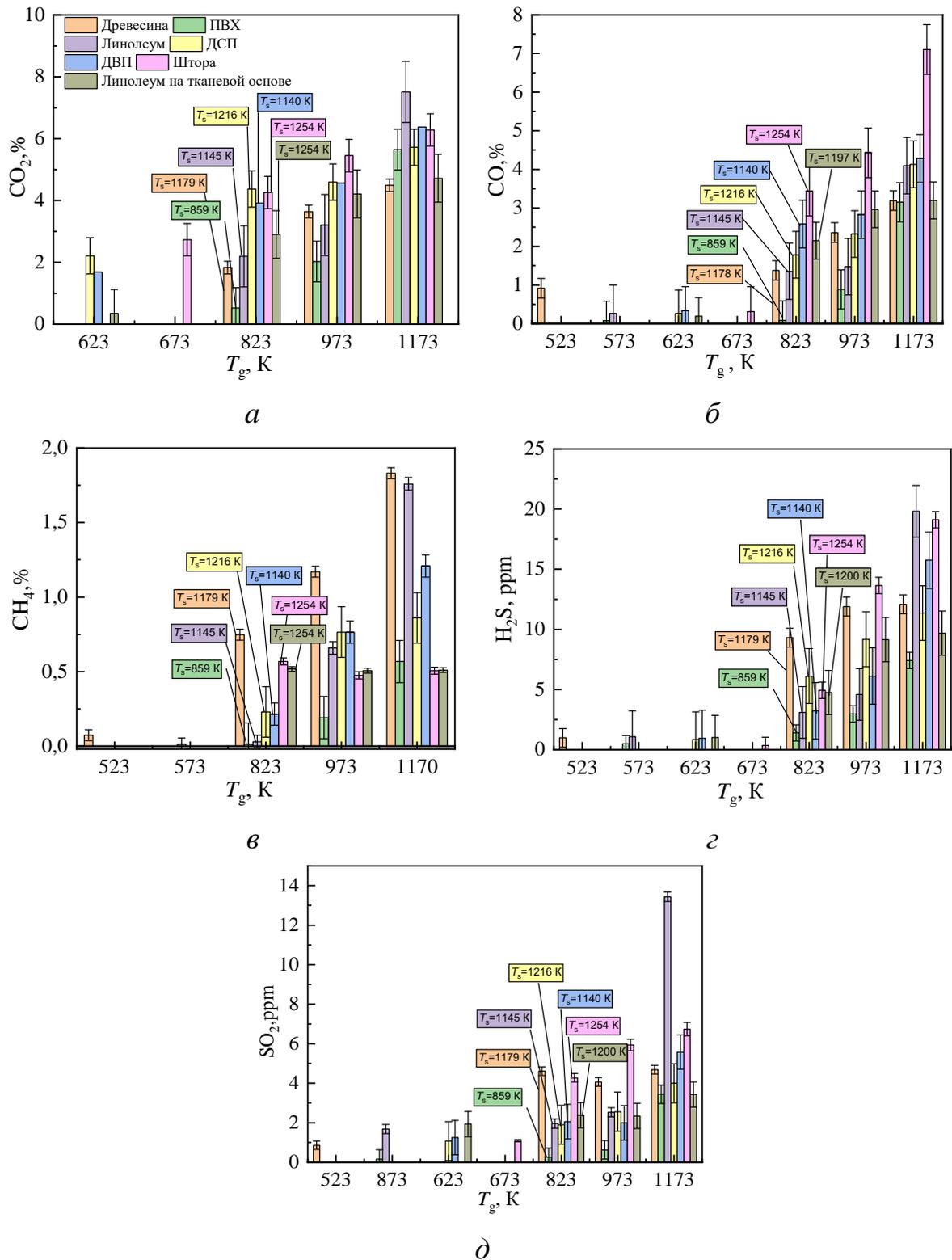


Рисунок 2.14 – Экспериментальные зависимости концентраций CO_2 (а); CO (б); CH_4 (в); H_2S (г); SO_2 (д) от температуры при горении типичных материалов помещений [133]

На рисунке 2.14 также показано достаточно существенное увеличение концентраций всех компонентов газовой смеси с ростом температуры. Полученный результат можно считать ожидаемым. Однако диапазоны изменения концентраций газов для разных видов горючих материалов существенно отличаются. Кроме того, заметно достаточно существенное увеличение концентраций газообразных продуктов термического разложения линолеума и рулонных штор во всем диапазоне варьируемых температур по сравнению с ПВХ и линолеумом на тканевой основе. Это может быть объяснено пламенным режимом горения древесины и тлением последних. Линолеум на тканевой основе представляет двухслойный материал, где в качестве основы применяют войлок, лен или шерсть. Такой материал прогорал и тлел слоями, в связи с чем концентрации газов слабо зависели от температуры среды (рисунок 2.14). Поливинилхлоридный линолеум изготавливают на основе коллоксилина, пластификаторов, наполнителей (гипс, асбест, глинозем) и красителей. Это вызывает достаточно высокое значение концентраций оксидов серы для данного материала (рисунок 2.14д). Увеличение температуры до $T_g=1173$ К приводит к интенсификации окислительных реакций, в результате чего выделяются выбросы органической и неорганической серы с увеличением концентрации SO_2 .

Инициирование выхода газообразных продуктов термического разложения горения для таких материалов, как ДСП, ДВП, рулонные шторы (пластик, полиэстер) регистрировалось при достаточно высоких (относительно других исследуемых материалов) температурах. В частности, в диапазоне температур 623–673 К у перечисленных материалов остаточная масса не превышала 15 %, то есть основная часть материала выгорала. Сформулирована гипотеза о том, что при меньших температурах большая часть материала будет реагировать интенсивно, несмотря на отсутствие выхода CO_2 , CO , CH_4 , H_2S и SO_2 . Однако из таблицы 2.13 видно, что для большинства материалов (например, древесины, ПВХ, линолеума, линолеума на тканевой основе) выделение продуктов сгорания, в количестве, достаточном для обнаружения их сенсором, происходит на начальных стадиях деструкции материала (процент сгоревшей массы не превышает 14,5–50 % от

исходной). Проведенные эксперименты показали, что при температурах, соответствующих температурам на начальных стадиях развития пожара (473–573 К), степень деформации материала после завершения термического разложения еще незначительна, скорость выгорания материала низкая, а термическое разложение материала не сопровождается интенсивным дымообразованием. Однако при этом регистрируются концентрации продуктов термического разложения. Это обосновывает необходимость применения газовых сенсоров в системах идентификации возгораний, так как при отсутствии внешних признаков пожара (появления пламени, дыма, существенной деформации материала) точность обнаружения пожара дымовыми, комбинированными извещателями или извещателями пламени зачастую недостаточна.

Выводы по второй главе

1. Экспериментально установленные значения теплофизических характеристик материалов (теплопроводность, удельная теплоемкость, температуропроводность) и термокинетических констант их термического разложения (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) целесообразно использовать для более точного прогнозирования поведения последних в условиях пожара. Наиболее ценными научными результатами проделанных экспериментов считаются установленные аппроксимационные зависимости коэффициентов теплопроводности, удельной теплоемкости, температуропроводности, энергии активации и предэкспоненциального множителя от размеров частиц и плотности укладки материала.

2. Основными факторами, влияющими на теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность, являются пористость и размеры частиц, а также плотность укладки исследуемого материала. Определены значения теплофизических характеристик материалов, проведен расчёт данных характеристик при насыпной плотности.

3. По результатам экспериментальных исследований установлено, что размеры частиц оказывают существенное влияние на теплофизические характеристики. Обоснованы существенные изменения таких характеристик с увеличением степени измельчения исходного материала. При изменении плотности образцов в диапазоне $750\text{--}950\text{ кг/м}^3$ определены несущественные изменения теплофизических свойств материалов. Полученные значения теплопроводности, теплоемкости и температуропроводности целесообразно использовать при моделировании термического разложения материалов.

4. Основной причиной изменения значений термокинетических констант термического разложения материала при варьировании размеров частиц является пористая структура последних. Это связано с тем, что теплопроводность гетерогенных сред (материал и поры воздуха в нем) существенно зависит от соотношения компонентов даже при малых концентрациях второго компонента (как правило, смеси воздуха и продуктов термического разложения и горения). Изменение размеров частиц приводит к изменению теплопроводности этих материалов. Следовательно, изменяется и температура в каждом слое образцов в каждый момент времени. Последнее влечет за собой изменение кинетических параметров, установленных в многочисленных экспериментах. Согласно измерениям, энергия активации хвой соответствует диапазону $22,8\text{--}113,8\text{ кДж/моль}$ для инертной среды и $134,7\text{--}211\text{ кДж/моль}$ для окислительной. Наибольшие значения энергии активации зарегистрированы в опытах с плотностью образца 206 кг/м^3 и размерами частиц 140 мкм , т.е. при минимальной рассмотренной плотности и максимальной дисперсности измельченного горючего материала.

5. Установленные кинетические параметры, а также аппроксимационные выражения, учитывающие влияние размеров частиц и плотности образца, целесообразно использовать при моделировании термического разложения материалов, а также при определении условий локализации и подавления этих процессов. Полученные результаты также важно учитывать при прогнозировании

продолжительности процесса термического разложения и оценки массы летучих соединений для навесок горючего материала с отличающимися размерами частиц.

6. Установлены отличия диапазонов концентраций газов, образующихся в ходе термического разложения материалов при температурах, типичных для пожаров в зданиях и помещениях. Зарегистрированные концентрации обосновывают возможность обнаружения пожара и идентификации очага пожара по изменению химического состава воздуха, так как для каждого из материалов зарегистрирована отличительная особенность газового состава продуктов сгорания.

ГЛАВА 3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Проведены экспериментальные исследования по определению критических условий термического разложения строительных и отделочных горючих материалов, используемых в помещениях различных категорий. На основе результатов анализа концентраций газов в непосредственной близости от изучаемых материалов выделены необходимые и достаточные технические решения по раннему обнаружению потенциальных очагов возгораний.

1.1. Использование газоаналитического оборудования

В таблице 3.1 представлены вычисленные по полученным экспериментальным данным средние значения концентраций газообразных продуктов, выделяемых при термическом разложении и горении материалов в диапазоне температур 523–1173 К. Исследования проводились с использованием методики, описание которой приведено в разделе 2.3. Зарегистрированные концентрации газообразных продуктов термического разложения использованы для расчета их удельного выхода Y_i , представляющего собой отношение массы образующегося газа (г) к массе исследуемого материала (г).

Для расчета использовалась следующая формула (на примере расчета для СО):

$$Y_i = \frac{CO^{avg} \cdot v \cdot t}{m}, \text{ г/г} \quad (3.1)$$

где CO^{avg} – среднее значение концентрации СО, мг/м³; t – длительность выхода газообразных продуктов, с; v – производительность насоса газоанализатора (расход газа, отбираемый газоанализатором во время эксперимента (0,00001 м³/с)); m – начальная масса материала, г.

Уравнение справедливо при следующем предположении. Вследствие малой массы навески горючего материала m все образующиеся при термическом

разложении последней газообразные продукты с использованием насоса газоанализатора отбирались из области измерения и поступали к измерительным сенсорам газоанализатора. Дополнительные подсосы воздуха контролировались путем плотного закрывания входных и выходных отверстий муфельной печи. Герметичность закрытия отверстий печи контролировалась путем наблюдения за отсутствием дыма и запаха (наличие которых в течении экспериментов не наблюдалось).

Установлены отличия концентраций газов в условиях, типичных для начальных стадий термического разложения и распространения фронта горения. В таблице 3.1 видно, что в диапазоне температуры газовой среды, при котором начинается этап термического разложения ($T_g=523-673$ К), для многих материалов не регистрируется выход CO_2 и CH_4 , значения концентраций H_2S , SO_2 малы. Начало термической деструкции материалов помещений может быть достоверно определено по концентрациям CO .

Таблица 3.1 – Средние значения концентраций газообразных продуктов термического разложения [133]

Материал	Начало выделения газообразных продуктов					
	CO_2 % (г/г)	CO % (г/г)	H_2 % (г/г)	CH_4 % (г/г)	SO_2 ppm (г/г)	H_2S ppm (г/г)
Древесина (523 К)	0	0,92/0,07	$0,02/9,7 \cdot 10^{-4}$	0,07/0,03	$0,86/1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,98/5,9 \cdot 10^{-5}$
ДСП (623 К)	2,22/1,51	0,27/0,19	$0,03/1,5 \cdot 10^{-3}$	0	$1,07/1,7 \cdot 10^{-4}$	$0,85/4,4 \cdot 10^{-5}$
ДВП (623 К)	1,69/0,97	0,34/0,19	$0,04/1,6 \cdot 10^{-3}$	0	$1,25/1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,95/6,5 \cdot 10^{-5}$
Офисная штора на основе ПВХ (673 К)	2,73/1,06	0,31/0,15	$0,03/1,4 \cdot 10^{-3}$	0	$1,09/1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,004/3,2 \cdot 10^{-7}$
ПВХ (573 К)	0	0,07/0,02	$0,03/7,5 \cdot 10^{-4}$	0	$0,16/1,3 \cdot 10^{-5}$	$0,05/2,1 \cdot 10^{-6}$
Линолеум (573 К)	0	0,26/0,09	$0,03/1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,02/6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,67/2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,07/4,6 \cdot 10^{-5}$
Линолеум на тканевой основе (623 К)	$0,04/4 \cdot 10^{-3}$	0,19/0,08	$0,04/1,2 \cdot 10^{-3}$	0	$1,93/1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,01/3,1 \cdot 10^{-5}$

Продолжение таблицы 3.1.

823 К						
Древесина	1,83/0,67	1,38/0,24	$0,19/3,1 \cdot 10^{-3}$	0,75/0,05	$5,61/2,2 \cdot 10^{-4}$	$9,32/2,3 \cdot 10^{-4}$
ДСП	4,37/1,52	1,78/0,43	$0,16/3,3 \cdot 10^{-3}$	0,23/0,012	$1,90/5 \cdot 10^{-5}$	$6,11/7,7 \cdot 10^{-5}$
ДВП	3,92/1,29	2,58/0,83	$0,14/3,3 \cdot 10^{-3}$	0,21/0,04	$2,06/9,2 \cdot 10^{-5}$	$3,22/1,3 \cdot 10^{-4}$
Офисная штора на основе ПВХ	4,26/1,22	3,44/0,77	$0,17/2,7 \cdot 10^{-3}$	0,57/0,06	$4,27/2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,94/1,3 \cdot 10^{-4}$
ПВХ	0,52/0,09	0,08/0,01	$0,03/3,8 \cdot 10^{-4}$	$0,01/1,7 \cdot 10^{-5}$	$0,25/8,3 \cdot 10^{-9}$	$1,40/1,9 \cdot 10^{-5}$
Линолеум	2,20/0,37	1,36/0,19	$0,08/8,3 \cdot 10^{-4}$	$0,03/2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,95/6,4 \cdot 10^{-5}$	$3,09/3,8 \cdot 10^{-5}$
Линолеум на тканевой основе	2,90/0,93	2,15/0,53	$0,15/2,7 \cdot 10^{-3}$	0,52/0,06	$2,38/1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,75/1,1 \cdot 10^{-4}$
973 К						
Древесина	8,4/1,43	4,50/0,48	$1,03/4,9 \cdot 10^{-3}$	4,42/0,43	$10,57/1,9 \cdot 10^{-4}$	$23,72/3,3 \cdot 10^{-4}$
ДСП	4,56/1,59	2,32/0,51	$0,21/3,6 \cdot 10^{-3}$	0,76/0,04	$2,56/1,5 \cdot 10^{-4}$	$9,17/2,6 \cdot 10^{-4}$
ДВП	4,56/1,34	2,33/0,54	$0,28/2,3 \cdot 10^{-3}$	0,77/0,02	$1,99/2,4 \cdot 10^{-5}$	$6,12/1,3 \cdot 10^{-4}$
Офисная штора на основе ПВХ	8,03/1,56	3,73/0,72	$0,58/8,4 \cdot 10^{-3}$	0,72/0,04	$5,94/3,2 \cdot 10^{-4}$	$13,72/2,8 \cdot 10^{-4}$
ПВХ	2,02/0,55	0,89/0,20	$0,08/1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,19/9,5 \cdot 10^{-3}$	$0,62/2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,98/7,2 \cdot 10^{-5}$
Линолеум	3,20/0,24	1,28/0,27	$0,12/2,1 \cdot 10^{-3}$	0,66/0,07	$2,53/1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,58/9,7 \cdot 10^{-5}$
Линолеум на тканевой основе	4,21/1,35	2,96/0,60	$0,33/6,1 \cdot 10^{-3}$	0,50/0,06	$2,34/1,4 \cdot 10^{-4}$	$9,14/2,4 \cdot 10^{-4}$
1173 К						
Древесина	4,49/1,48	3,19/0,63	$0,23/4,2 \cdot 10^{-3}$	1,83/0,06	$4,68/9,7 \cdot 10^{-5}$	$12,07/3,6 \cdot 10^{-4}$
ДСП	5,71/1,25	4,13/0,94	$0,36/5,3 \cdot 10^{-3}$	0,86/0,07	$3,99/1,9 \cdot 10^{-4}$	$11,35/2,8 \cdot 10^{-4}$
ДВП	6,38/1,51	4,28/1,30	0,55/0,02	1,21/0,09	$5,58/2,8 \cdot 10^{-4}$	$15,74/4,5 \cdot 10^{-4}$
Офисная штора на основе ПВХ	6,28/1,54	8,64/1,25	$0,64/9,3 \cdot 10^{-3}$	0,37/0,02	$6,74/2,8 \cdot 10^{-4}$	$19,11/3,4 \cdot 10^{-4}$
ПВХ	5,64/1,55	3,15/0,48	$0,32/3,6 \cdot 10^{-3}$	0,57/0,06	$3,44/1,4 \cdot 10^{-4}$	$7,41/1,4 \cdot 10^{-4}$
Линолеум	7,51/0,34	4,09/0,80	0,69/0,02	1,76/0,11	$13,44/3,9 \cdot 10^{-4}$	$19,81/3,9 \cdot 10^{-4}$
Линолеум на тканевой основе	4,72/1,51	3,19/0,65	$0,38/6 \cdot 10^{-3}$	0,51/0,06	$3,43/1,8 \cdot 10^{-4}$	$9,69/2,6 \cdot 10^{-4}$

Значения удельного выхода газообразных продуктов термического разложения, полученный в диссертационной работе, несколько выше, чем значения, зарегистрированные в ходе экспериментов в [138] (например, выход CO при термическом разложении ПВХ в настоящих экспериментах и выход CO при

термическом разложении полимерного материала [138] составляют 0,0203–0,4787 г/г и 0,12–0,2 г/г, соответственно). Такое различие обусловлено отличающимся количеством анализируемых газообразных продуктов, образующихся при термическом разложении данных материалов, а также отличием используемого для проведения исследований оборудования.

Для эффективной локализации горения важно идентифицировать не только отдельно горящий материал, но и группу материалов, так как фронт горения в замкнутых помещениях может распространяться довольно быстро даже на начальном этапе. В качестве смешанных очагов пожара использованы наиболее распространенные комбинации строительных и отделочных горючих материалов: древесина и поливинилхлорид; древесина и линолеум; ДСП и офисная штора на основе ПВХ. Так, например, в складских помещениях зачастую происходит совместное возгорание древесных материалов и таких полимерных материалов, как ПВХ и линолеум. Это связано с тем, что древесные паллеты используются для хранения изделий из ПВХ: строительных материалов, оконных рам, кабелей, труб, напольных покрытий [139, 140]. Для офисных помещений, в свою очередь, характерно обилие мебели из ДСП и рулонных тканевых штор на окнах, представляющими высокую пожарную опасность. Важно выделить зарегистрированные отличия концентраций выделяемых газов при сгорании одиночных материалов и комбинированных очагов при температурах, соответствующих температурам пожара в помещениях. Далее описаны результаты таких исследований.

Сравнение зарегистрированных концентраций CO_2 , CO , CH_4 и H_2 для комбинированных очагов из древесины и линолеума и отдельных материалов приведено на рисунке 3.1. Анализ полученных данных показывает, что состав продуктов термического разложения и горения материалов в течение времени регистрации существенно меняется. Максимальные концентрация токсичных газов регистрировались на начальном временном интервале, т.е. в течение 75–125 с. Тенденция изменения газообразных продуктов термического разложения с

течением времени для смешанного очага и отдельных его компонентов аналогичная. Однако рост концентраций существенно различается.

На рисунке 3.1*а* видно, что несмотря на различие в пиковых значениях, существенное снижение концентраций CO_2 , CO , CH_4 , H_2 для всех материалов начинается по истечении 200 с. На рисунке 3.1 показано, что максимальные (пиковые) значения концентраций газообразных продуктов термического разложения комбинированных очагов, приближены к максимальным значениям концентраций газообразных продуктов термического разложения одного из материалов (например, на рисунке 3.1*а* таким материалом является древесина) или к средним значениям концентраций продуктов термического разложения двух отдельных компонентов. При этом длительность тренда (рисунок 3.1*а*), описывающего изменение концентраций газов во времени, для комбинированного очага максимально приближена к длительности тренда газообразных выбросов компонента, имеющего максимальные значения последнего (линолеум), а место расположения пикового значения по оси времени практически совпадает с расположением пика газообразных продуктов, выделяемых при горении материала с меньшим значением концентраций последних (древесина). Эта тенденция особенно заметна для CO и CO_2 на рисунке 3.1*а*. Также зарегистрирован довольно близкий характер изменения газообразных продуктов термического разложения во времени. В частности, на рисунке 3.1*а* для концентраций CO , образующихся при горении смешанного очага, характерно наличие локального перегиба в момент времени 200 с.

На рисунке 3.1*б* видно, что значения концентраций CO , выделяющихся в диапазоне температур, характерном для начала процесса термического разложения древесины и линолеума (523–573 К), существенно ниже концентраций двуокиси углерода, образующейся в условиях интенсивного горения. Пик изменения концентраций CO во времени для смешанного очага занимает промежуточное положение между трендом изменения концентрации окиси углерода для отдельных очагов.

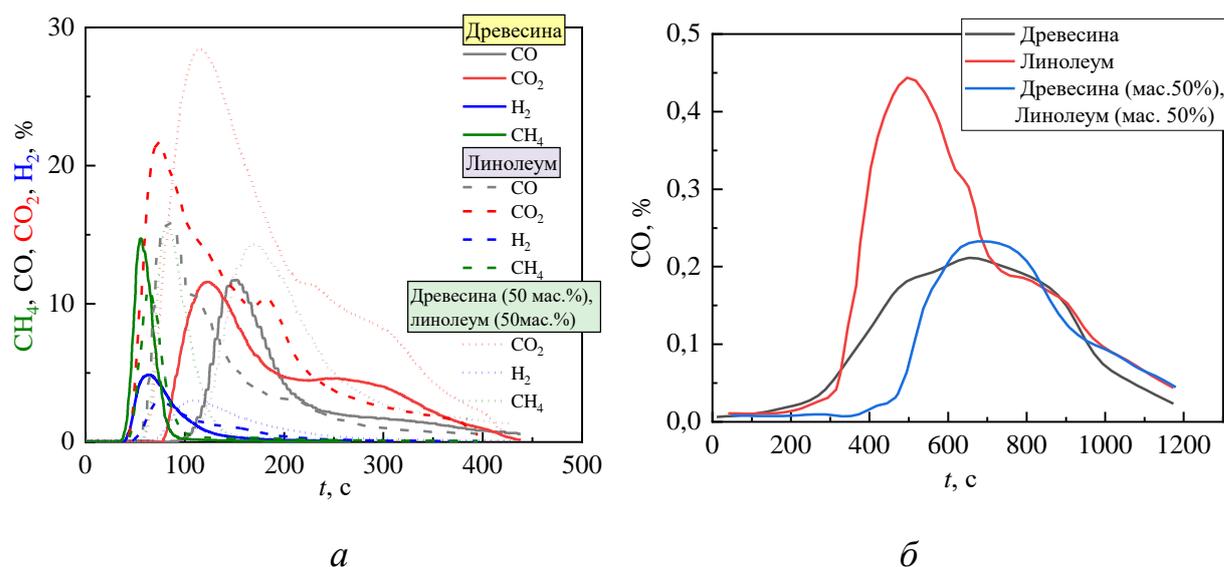


Рисунок 3.1 – Сравнение трендов CO_2 , CO , CH_4 , H_2 при термическом разложении и горении отдельных (древесина, линолеум) и смешанных (древесина и линолеум) материалов помещений при температуре газовой среды 1173 К (а) и температуре начала возгорания (523 К для древесины и 573 К для линолеума) (б) [133]

В таблице 3.2 приведены вычисленные по экспериментальным данным средние значения концентраций газообразных продуктов термического разложения комбинаций материалов в диапазоне температуры 623–1173 К, а также выход продуктов термического разложения. Установлено, что неполное выгорание комбинированных очагов увеличивает образование CO . Смешанные очаги реагируют определенными слоями. Выгорание одного из материалов (например, древесины) сопровождается плавлением другого (ПВХ). Концентрации газообразных продуктов, выделяемых при горении практически всех комбинированных очагов, занимают промежуточное значение между значениями концентраций для условий раздельного нагрева компонентов. Для смешанного очага из ДСП и офисной шторы зарегистрировано увеличение концентраций всех компонентов газовой смеси по сравнению с концентрациями газообразных продуктов термического разложения отдельного материала.

Таблица 3.2 – Средние значения и удельный выход газообразных продуктов термического разложения комбинированных очагов горения [133]

Материал	CO ₂ % (г/г)	CO % (г/г)	H ₂ % (г/г)	CH ₄ % (г/г)	SO ₂ ppm (г/г)	H ₂ S ppm (г/г)
Древесина и ПВХ, T _г =623 К	0,21/0,03	0,23/0,16	0,02/9,8·10 ⁻⁴	0	1,22/1,9·10 ⁻⁴	0,76/6,2·10 ⁻⁵
Древесина и ПВХ, T _г =823 К	3,43/0,64	4,19/0,46	0,30/2,5·10 ⁻³	0,78/0,04	3,06/1,1·10 ⁻⁴	7,70/1,1·10 ⁻⁴
Древесина и ПВХ, T _г =973 К	10,86/1,16	8,08/1,25	0,60/0,013	3,40/0,40	3,97/1,1·10 ⁻⁴	14,47/4,1·10 ⁻⁴
Древесина и ПВХ, T _г =1173 К	11,89/1,17	9,38/1,33	1,13/0,01	3,72/0,13	10,63/1,7·10 ⁻⁴	22,40/3,9·10 ⁻⁴
Древесина и линолеум, T _г =573 К	0,19/0,01	0,14/0,04	0,01/4,1·10 ⁻⁴	0,02/5,3·10 ⁻³	1,05/1,4·10 ⁻⁴	0,83/3,9·10 ⁻⁵
Древесина и линолеум, T _г =823 К	3,75/0,91	4,07/0,60	0,21/2,9·10 ⁻³	1,75/0,09	3,23/1,4·10 ⁻⁴	6,92/1,3·10 ⁻⁴
Древесина и линолеум, T _г =973 К	10,51/1,20	9,37/1,54	0,64/8,8·10 ⁻³	4,95/0,51	8,28/4,2·10 ⁻⁴	21,57/3,2·10 ⁻⁴
Древесина и линолеум, T _г =1173 К	11,49/1,88	8,56/1,57	0,87/0,013	4,89/0,37	9,94/2,4·10 ⁻⁴	21,85/4,4·10 ⁻⁴
ДСП и шторы из пластика и полиэстера, T _г =623 К	0,03/0,005	1,007/0,20	0,03/1,8·10 ⁻³	0	1,16/2,2·10 ⁻⁴	0,84/6,6·10 ⁻⁵
ДСП и шторы из пластика и полиэстера, T _г =823 К	5,05/1,11	4,14/1,06	0,18/4·10 ⁻³	0,99/0,07	3,31/1,3·10 ⁻⁴	6,08/1,6·10 ⁻⁴
ДСП и шторы из пластика и полиэстера, T _г =973 К	10,51/1,29	12,90/1,2	1,34/0,05	2,13/0,43	13,74/1,1·10 ⁻³	24,27/1,1·10 ⁻³
ДСП и шторы из пластика и полиэстера, T _г =1173 К	13,07/1,82	13,01/1,40	1,45/0,02	3,84/0,45	17,27/8,1·10 ⁻⁴	34,42/9,3·10 ⁻⁴

Увеличение концентраций газообразных продуктов термического разложения для комбинированного очага обусловлены составом древесно-стружечной плиты (в качестве связующего вещества используют формальдегидные смолы) и офисной шторы, в состав которой входит пластик и полиэстер. При совместном термическом разложении и горении таких материалов компоненты смеси вступают в химические превращения, горение материала чередуется его

тлением, в результате чего процесс прогорания и сохранение высоких значений концентраций токсичных газов существенно увеличивается по сравнению с термическим разложением отдельных материалов.

Для разработки адаптивных систем ранней идентификации и последующей локализации возгораний важно выполнить классификацию материалов различных категорий помещений по доминирующим газам в продуктах сгорания. Компоненты газовой смеси, выделяющиеся на этапах термического разложения и горения материалов, определяются элементным составом последнего. Однако важно проанализировать возможность выделения наиболее характерных газовых компонентов и тенденций их изменения. Пороговые значения концентраций компонентов газовой смеси, приведенные в таблице 3.3, позволяют сделать такую классификацию. Полученные результаты свидетельствуют о достаточности использования газового состава смеси, образующейся при термическом разложении и горении типичных строительных и отделочных материалов, для идентификации очага с выделением типа материала и площади реагирования. В частности, видно (таблица 3.3), что интенсивное термическое разложение ДСП, которое происходит при температуре $T_g=823$ К, может быть идентифицировано по минимальным значениям концентраций соответствующих газов (для данного материала зарегистрированы минимальные значения CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , SO_2 и H_2S). Горение древесины характеризуется максимальными значениями H_2 (0,77%), SO_2 (17 ppm) и H_2S (35 ppm). Для ДВП характерно увеличение концентраций CO_2 и CO (15,42 и 23,64 %, соответственно). Линолеум на тканевой основе достоверно идентифицируется по средним (относительно остальных исследуемых материалов) значениям концентрации CO_2 , CO и CH_4 . Отличительными особенностями процесса горения ПВХ являются минимальные значения концентраций CH_4 и H_2S . Использование таких характерных признаков газовой смеси позволит своевременно обнаружить источник горения.

Таблица 3.3 – Максимальные значения концентраций газообразных продуктов, образующихся при термическом разложении горении строительных и отделочных материалов в диапазоне температур 523–1173 К [133]

Материал	Максимальные (пиковые значения концентраций, определяемые по трендам изменения газообразных продуктов)					
	Начало выделения газообразных продуктов термического разложения материалов					
	CO ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	SO ₂ ppm	H ₂ S ppm
Древесина (523 К)	0	0,22 (2)	0,03 (2)	0,08 (1)	5 (3)	1 (2)
ДСП (623 К)	2,74 (3)	0,57 (1)	0,06 (1)	0	6 (1)	2 (3)
ДВП (623 К)	2,06 (3)	0,68 (1)	0,06 (1)	0	5 (3)	3 (1)
Шторы (пластик полиэстер) (673 К)	3,57 (1)	0,44 (3)	0,04	0	4 (2)	1 (2)
ПВХ (573 К)	0	0,2 (2)	0,04	0	5 (3)	1 (2)
Линолеум (573 К)	0	0,47	0,05 (3)	0,03 (3)	5 (3)	2 (3)
Линолеум на тканевой основе (623 К)	0,09	0,42 (3)	0,05 (3)	0	6 (1)	2 (3)
823 К						
Древесина	4,49	3,72	0,77 (1)	2,78	17 (1)	35 (1)
ДСП	8,95	12,6	0,57 (1)	2,76	8	17
ДВП	15,42 (1)	23,64 (1)	0,70	4,43 (1)	9	22 (1)
Шторы (пластик, полиэстер)	10,87 (1)	11,96	0,47 (3)	3,39 (1)	9 (3)	15 (3)
ПВХ	1,16 (2)	0,21 (2)	0,05 (2)	0,01 (2)	3 (2)	3 (2)
Линолеум	3,86	3,88	0,18	0,14 (2)	5	6 (2)
Линолеум на тканевой основе	5,82 (3)	6,39 (3)	0,38	2,51 (3)	8	11
973 К						
Древесина	8	3,82	1,48 (1)	8,31 (1)	29 (1)	54 (1)
ДСП	4,93 (2)	2,82	0,15 (2)	0,43 (2)	5 (2)	5 (2)
ДВП	11,74 (1)	12,85 (1)	1,06	4,35	12	23 (3)
Шторы (пластик, полиэстер)	13,68 (1)	12,19 (1)	2,37 (1)	2,42	28 (1)	47 (1)
ПВХ	6,02	1,87 (2)	0,19	1,59	6	1
Линолеум	5,42 (2)	2,55	0,24	3,7 (3)	7	6 (2)
Линолеум на тканевой основе	9,98 (3)	7,85 (3)	1,017 (3)	2,83	13 (3)	26 (3)
1173 К						
Древесина	11,57 (3)	11,72	0,89 (2)	3,172	12	28
ДСП	15,31	14,42	2,08 (1)	4,70 (3)	28 (1)	52 (1)
ДВП	10,25	10,09 (2)	1,07 (3)	2,97 (2)	14 (3)	29
Шторы (пластик, полиэстер)	12,34 (3)	18,09 (1)	0,91 (2)	0,95	9 (2)	30 (3)
ПВХ	9,27 (2)	8,44 (2)	0,71 (2)	2,5 (2)	13 (2)	22 (2)
Линолеум	21,73 (3)	15,86 (3)	2,97 (3)	11,06	46	66 (3)
Линолеум на тканевой основе	8,2 (2)	11,16	1,07 (2)	3,20	14 (2)	32
	<i>Максимальные значения*</i>	(1)	<i>Минимальные значения*</i>	(2)	<i>Средние значения*</i>	(3)

Максимальные, минимальные и средние значения концентрации (таблица 3.3) определены по вертикальному столбцу таблицы (отдельно для каждого компонента газовой смеси: CO₂, CO, H₂, CH₄, SO₂, H₂S) относительно среднего значения для всех исследованных материалов в одинаковых условиях (температурах газовой среды).

Идентификация термического разложения древесины на начальном этапе может быть проведена по максимальным значениям концентраций SO₂ и CH₄ и минимальным значениям концентраций CO, H₂ и H₂S. Термическое разложение ДВП и ДСП при 623 К, а также поливинилхлоридного линолеума и линолеума на тканевой основе при 573–623 К сопровождается практически идентичным составом смеси газообразных продуктов. Так, для ДСП и ДВП характерны максимальные значения концентраций CO, H₂ и SO₂. Термическое разложение линолеума может быть идентифицировано по средним значениям концентраций H₂, CH₄, SO₂ и H₂S. Начало реагирования шторы из пластика и полиэстера сопровождается выделением максимальных значений концентраций CO₂ и минимальных значений концентраций SO₂ и H₂S. Полученный результат обосновывает возможность идентификации очага возгорания на этапе термической деструкции материала.

Полученные значения удельного выхода газообразных продуктов термического разложения строительных и отделочных материалов помещений позволяют оценить их массу M (кг), при которой выделяющиеся газы наиболее опасны (образуются смертельные концентрации). Соответствующая оценка проведена на основании формулы (3.2), предложенной в [141]:

$$M = \frac{CO_{cm} \cdot V}{Y_i}, \quad (3.2)$$

где M – масса горючего материала в помещении, кг; V – объём помещения, м³; CO_{см} – смертельная концентрация оксида углерода в помещении.

Смертельная концентрация CO для человека составляет 0,1 % (0,014 кг/м³) при вдыхании газа в течение 30 минут. Результаты расчета для помещения объёмом 75 м³ (высота и площадь помещения 3 м и 25 м², соответственно) представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Массы исследуемых материалов, при которых образуются смертельные концентрации угарного газа (рассчитаны для помещения фиксированного объёма 75 м³)

Материал	Масса материала, кг
Древесина (523 – 1173 К)	15–1,67
ДСП (623 – 1173 К)	5,52-1,12
ДВП (623 – 1173 К)	5,53-0,81
Офисная штора на основе ПВХ (673 – 1173 К)	7-0,84
ПВХ (573 – 1173 К)	52,5-2,18
Линолеум (573 – 1173 К)	11,67-1,31
Линолеум на тканевой основе (623– 1173 К)	13,12-1,62

Анализ таблицы 3.4 позволяет сделать заключение, что количество материала в изолированном помещении, которое приводит к образованию смертельных концентраций СО, существенно отличается для исследованных материалов. При этом особую опасность представляют собой композиционные материалы, в состав которых входят различные химические связующие (ДСП, ДВП), а также полимерные материалы (офисные шторы на основе ПВХ, линолеум). В помещении объёмом 75 м³ для достижения смертельных для человека концентраций достаточно около 0,81–1,31 кг таких материалов.

1.2. Анализ FTIR-спектров газообразных продуктов термического разложения горючих материалов

Большинство токсичных газов, выделяющихся при термическом разложении твердых горючих материалов, имеют известные ИК-спектры. Концентрацию отдельных соединений в сложных многокомпонентных газовых смесях позволяет измерять метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). Данный метод активно применяется при исследовании газовых смесей, в состав

которых входят взаимно перекрывающиеся спектры отдельных компонентов [142–144].

Для проведения измерений [145] образцы горючих материалов нарезались на отдельные элементы длиной 18–20 мм и шириной 3–4 мм. Масса образцов составляла 0,2 г. Образцы размещались на держателе – сетке из нержавеющей стали (размер ячеек 0,5×0,5 мм). Для измерения массы образцов с точностью до 0,0001 г использовали аналитические весы ViBRA NT 84RCE. Перед исследованием материалы хранились при комнатной температуре (около 298 К) в течение трех дней для уравнивания атмосферной влажностью. Предварительная сушка образцов при температуре более 298 К не проводилась. Исследования [145] проводились по аналогии с методикой, описание которой приведено в разделе 2.3. Температура газовой среды варьировалась в диапазоне 523–1173 К. Для анализа проб газовой среды использовался ИК-спектрометр 5 (рисунок 3.2) с одноходовой газовой кюветой 6 (длина оптического пути 50 мм). Анализ проводился в диапазоне спектра 400–6000 см⁻¹ с разрешением 0,5 см⁻¹ и временем накопления 30 секунд. С использованием специализированного зонда 4 с подключенным к нему воздушным насосом 7 осуществлялся отбор пробы из муфельной печи.

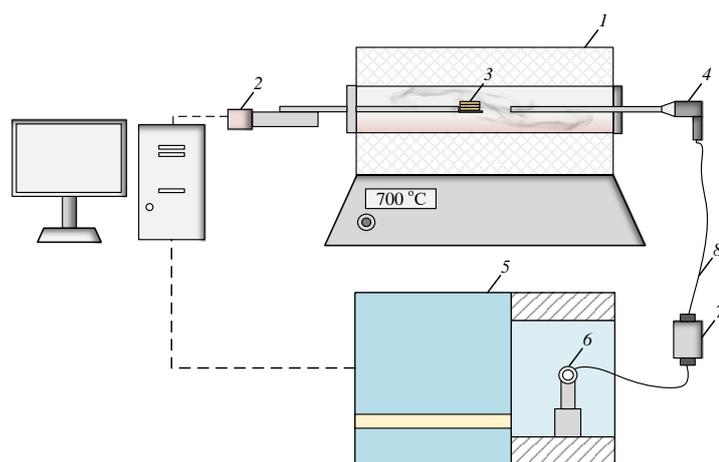


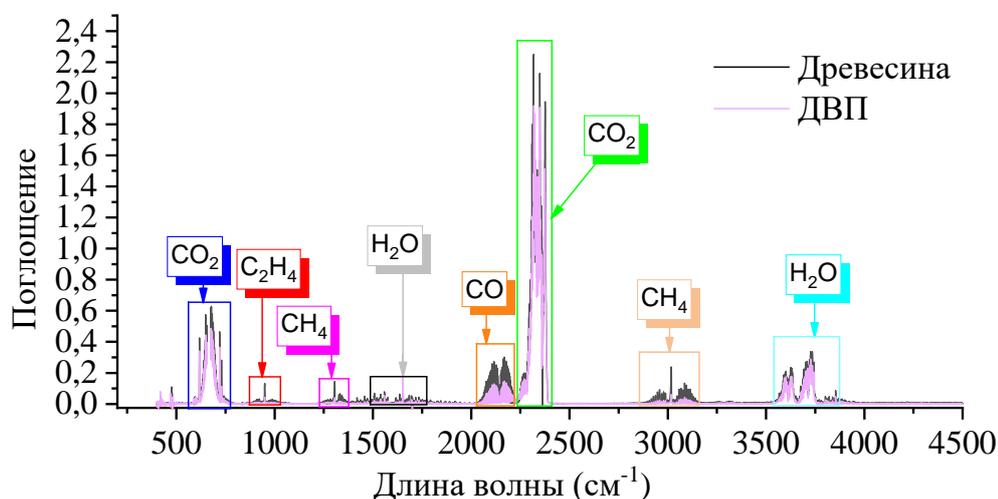
Рисунок 3.2 – Схема экспериментального стенда [145]: 1 – муфельная печь; 2 – координатный механизм; 3 – горючий материал; 4 – зонд для отбора проб; 5 – ИК-спектрометр; 6 – газовая кювета; 7 – воздушный насос; 8 – тракт подачи газовой пробы

Отобранная проба по гибкому шлангу 8 поступала в газовую кювету. ИК-спектры записывались каждые 2 секунды в заданном диапазоне волновых чисел. Осуществлялась регистрация во времени концентраций токсичных газов при заданной постоянной температуре, после чего с использованием специализированного программного обеспечения и спектральных эталонных библиотек определялось наличие в газовой смеси органических и неорганических соединений. Для каждого материала при идентичных начальных условиях (температуре газовой среды) проводились 5 экспериментов в рамках одной серии.

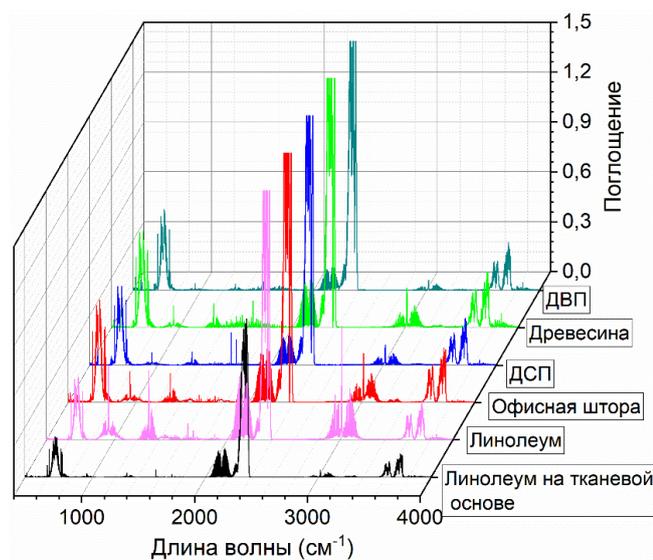
Совместное использование ИК-Фурье спектрометров (FTIR) и газоанализаторов предложено в качестве метода ранней идентификации концентраций газообразных продуктов, образующихся при термическом разложении строительных и отделочных горючих материалов. Измерения с использованием данных методов направлены на: исследование различий состава газовой смеси при термическом разложении и горении группы отличающихся по свойствам и составу материалов; обнаружение концентраций газообразных продуктов термического разложения отдельного материала; определение различий между концентрациями газообразных продуктов термического разложения группы комбинаций материалов. ИК-Фурье-спектрометр позволяет в реальном времени анализировать количество и тип газообразных продуктов, образующихся при термическом разложении материала. Выделяющиеся газы идентифицируются по спектру их поглощения (рисунок 3.3), который при характерном волновом числе линейно зависит от концентрации газа [143, 146]. Как следствие, темпы изменения поглощения в процессе термического разложения материала иллюстрируют динамику изменения концентраций газообразных продуктов.

На рисунке 3.3 приведены результаты измерения газообразных продуктов, образующихся при термическом разложении древесины, ДСП, ДВП, линолеума и штор из полиэстера. Получены ИК-спектры продуктов сгорания, соответствующие максимальному значению поглощения в процессе термического разложения исследуемых материалов. Результаты исследований показали, что независимо от типа материала при температуре внешней среды 973 К интенсифицируется выход

основных горючих веществ. В частности, с использованием эталонных спектров выделены органические и неорганические соединения: H_2O , CO_2 , CO , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4 .



a



б

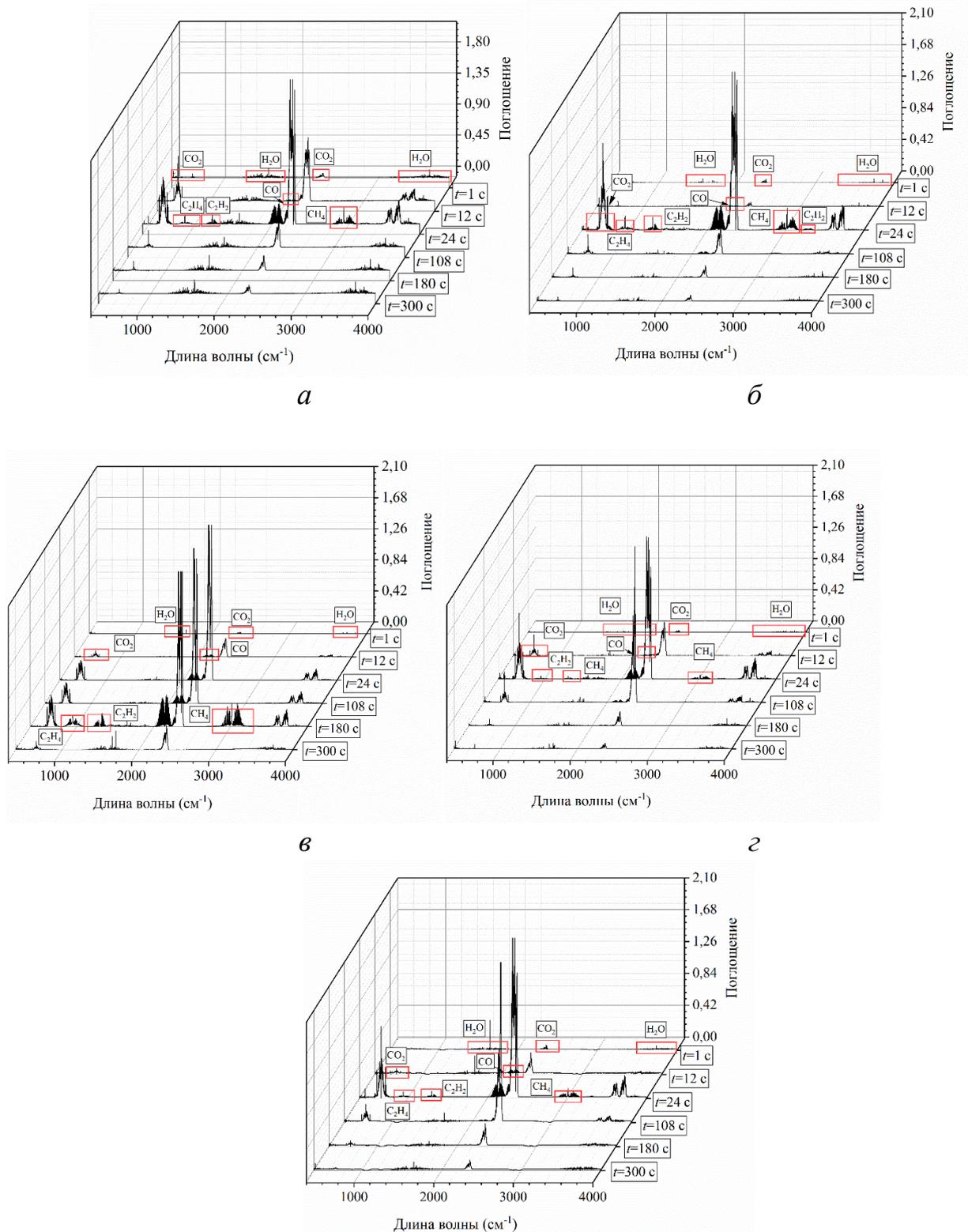
Рисунок 3.3 – Сравнение FTIR-спектров летучих компонентов при термическом разложении (*a*) древесины, ДВП и (*б*) всех исследовавшихся материалов при температуре газовоздушной среды 973 К [145]

На рисунке 3.3 показано, что полосы поглощения газообразных продуктов термического разложения исследовавшихся материалов имеют одинаковые волновые числа. Зарегистрированы различия в поглощении. Из этого следует, что продукты термического разложения и горения данных материалов различаются по

концентрациям достаточно существенно. Наибольшие пики поглощения зарегистрированы (рисунок 3.3а) на длинах волн, соответствующих CO_2 (650 и 2350 см^{-1}) и CO ($2050\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$). Видно, что выход углекислого газа в 6–10 раз выше, чем выход угарного газа. С учетом линейной зависимости между концентрацией продуктов термического разложения материалов и поглощением такое соотношение между CO и CO_2 свидетельствует о полном термическом разложении материала. Максимальные значения поглощения CO и CO_2 зарегистрированы при термическом разложении тканевых штор, древесины и линолеума (рисунок 3.3б). Данный результат обусловлен довольно высоким содержанием углерода в этих материалах по сравнению с остальными. Минимальные значения пиков поглощения CO получены при термическом разложении линолеума на тканевой основе и древесноволокнистых плит. При термическом разложении древесины в диапазоне температур газовой среды до 973 К анализ FTIR-спектров показал наличие сигналов, исходящих от CO_2 ($600\text{--}800 \text{ см}^{-1}$; $2250\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$), C_2H_4 ($850\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$), C_2H_2 ($1200\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$). Пики в волновых числах $1400\text{--}1800$ и $3550\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ свидетельствовали о выходе объемной и связанной воды. Выход CO происходил в диапазоне волновых чисел $2050\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$, а метана – в диапазоне $2850\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$. На рисунке 3.4б видно, что пики поглощения CO_2 и CO для ДВП несколько выше, чем для ДСП. Это обусловлено более высоким общим содержанием целлюлозы и гемицеллюлозы в ДВП (70,3 % целлюлозы и гемицеллюлозы по сравнению с 69,12 % для ДСП). Древесина содержит чуть больше гемицеллюлозы, чем ДСП и ДВП. Разложение гемицеллюлозы приводит к увеличению пиков поглощения углекислого газа при термическом разложении древесины (рисунок 3.3б). Пики поглощения и их интенсивность для таких материалов, как древесина и ДСП имеют идентичный характер, что обусловлено общей органической природой данных материалов. Также видно, что линолеум на тканевой основе по сравнению с древесиной и остальными исследованными материалами имеет наименьшую интенсивность выделения зарегистрированных компонентов газовой смеси. Это обусловлено тлением данного материала без существенного дымообразования. При

термическом разложении тканевых штор помимо образования метана и этилена происходил также выход ацетилена с характерной полосой поглощения при длине волны 3250 см^{-1} (рисунок 3.3б). Полученные результаты указывают на возможность достоверной и оперативной классификации выбросов, образующихся при термическом разложении исследованных материалов, с использованием FTIR-измерений.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье позволила зарегистрировать длительности выделения газов с большой временной разрешающей способностью. Такой анализ особенно важен при оценке опасных факторов пожара и эвакуации людей, так как позволяет определить интервалы времени выхода определенных веществ. При наличии такой информации становится возможным проектирование безопасных путей и временных интервалов для эвакуации людей из помещений и зданий в целом. Для анализа характера выхода токсичных газов FTIR-спектры газообразных продуктов термического разложения изучены в разные моменты времени. Результаты соответствующей выборки представлены на рисунке 3.4. Показано, что определяющий объем газа, образующийся при термическом разложении исследованных материалов, выделяется с 12 по 108 секунды. Установлено [145], что для древесины в интервале времени 1–12 секунд регистрировался выход паров воды. Также в этом интервале времени начинал выделяться CO_2 . К моменту времени 22–24 секунды концентрации всех основных (CO_2 , CO , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4) соединений достигали максимальных значений, после чего к моменту времени 300 секунд снижались. Для тканевых штор спектры CO_2 , C_2H_4 , C_2H_2 регистрировались на 24 секунде. Отличительной особенностью состава продуктов термического разложения данного материала является наличие спектра C_2H_2 при длине волны 3250 см^{-1} . Концентрации продуктов термического разложения тканевых штор в отличие от концентраций продуктов сгорания древесины и линолеума по истечении 300 секунд не превышали фонового уровня. При термическом разложении линолеума выделение органических и неорганических соединений начиналось лишь к 180 секунде.



д

Рисунок 3.4 – FTIR-спектры летучих компонентов при термическом разложении горючих материалов при температуре газовой среды 973 К [145]: *a* – древесина; *б* – тканевые шторы; *в* – линолеум; *г* – ДВП; *д* – ДСП

Спектры газообразных продуктов термического разложения при варьировании температуры газовой среды в диапазоне 523–1173 К, представлены на рисунке 3.5.

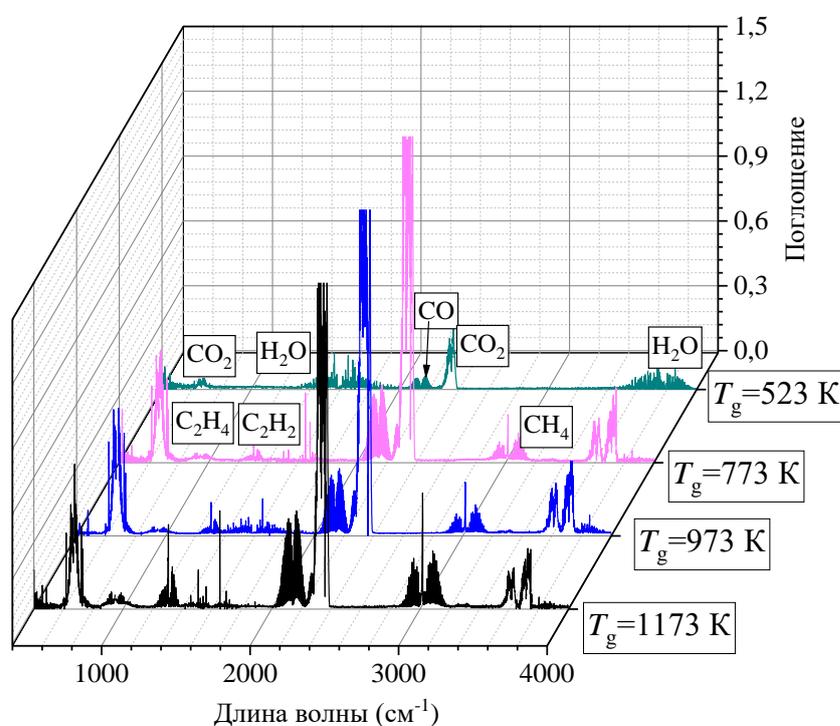


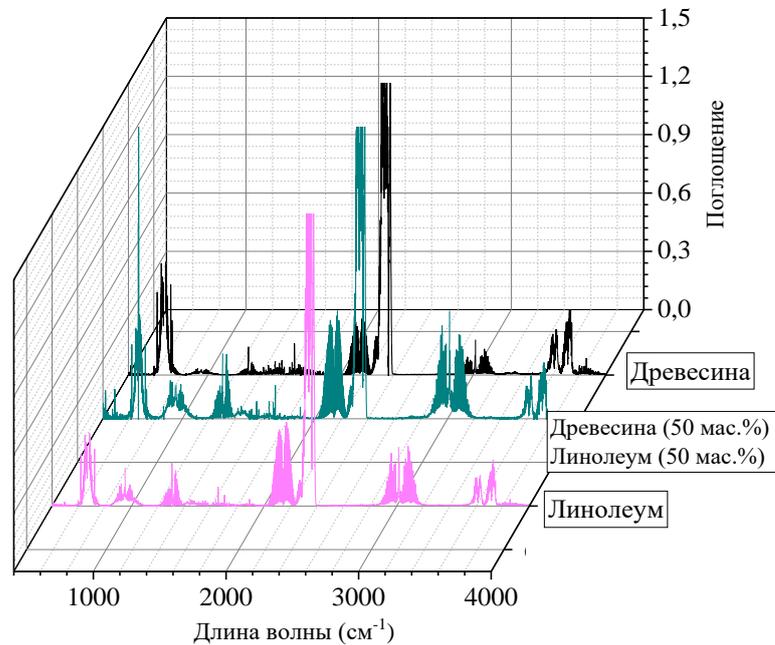
Рисунок 3.5 – FTIR-спектры летучих компонентов при термическом разложении древесины [145]

Интенсивный выход H₂O зарегистрирован в диапазоне температур газовой среды до 523 К. При такой температуре выход воды обусловлен в основном высвобождением объёмной и связанной воды в древесине. При варьировании температуры в диапазоне $T_g=523-773$ К интенсифицировался выход низкомолекулярных газообразных продуктов: CH₄, CO и CO₂. Установлено, что рост температуры внешней среды от 523 до 773 К приводит к увеличению количества газообразных продуктов термического разложения, а также образованию небольшого количества алкенов (C₂H₂ и C₂H₄). Зарегистрирован выход CH₄, который при температуре, равной 973 К, достигал пикового значения. С повышением температуры газовой среды содержание CO₂ (при волновых числах 2350 см⁻¹) увеличивалось и достигало максимума при $T_g=973$ К. При повышении

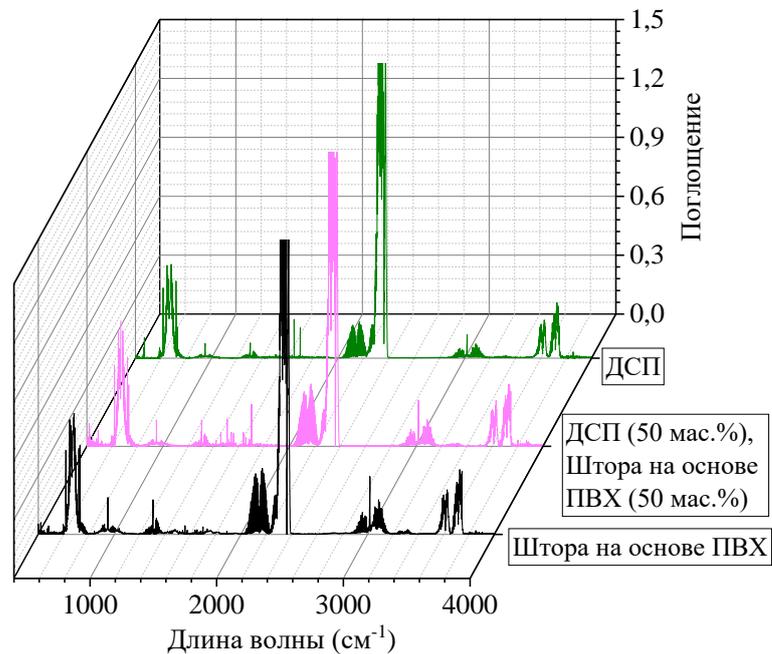
температуры газовой среды до $T_g=1173$ К выход диоксида углерода снижался. На рисунок 3.5 видно, что доминирующими газообразными продуктами термического разложения строительных и отделочных материалов во всем диапазоне температур являются такие низкомолекулярные газы, как пары воды, оксид и диоксид углерода. Достаточно близкие качественные значения получены в [143, 144] при проведении анализа продуктов термического разложения древесины с различной исходной влажностью.

На рисунке 3.6 выделен зарегистрированный синергетический эффект от одновременного термического разложения совокупности материалов и влияния данного процесса на состав газовой среды. Результаты проведенных экспериментов показали, что для комбинированного очага, состоящего из ДСП и офисной шторы на основе ПВХ (рисунок 3.6б), и очага, состоящего из древесины и линолеума (рисунок 3.6а), характерно несущественное увеличение значений в экстремумах поглощения (и, как следствие, концентраций) всех выделяющихся компонентов газовой смеси по сравнению с концентрациями газообразных продуктов от отдельных материалов. Соответствующая тенденция обусловлена длительным процессом термического разложения материалов. Два разных по свойствам горючих материала вступают в химическое реагирование, в результате чего горение одного из материалов (древесины или ДСП) чередуется с тлением другого (линолеума). В результате протекания такого процесса длительность и интенсивность выхода газообразных продуктов термического разложения комбинированного очага, несколько увеличиваются по сравнению с данными показателями для одиночных материалов. Экспериментально полученные результаты позволили сформулировать заключение о том, что с учетом синергетических эффектов, обусловленных термическим разложением комбинаций материалов, порог срабатывания пожарных извещателей (газовых) целесообразно устанавливать по диапазону изменения концентраций газообразных продуктов, образующихся от термического разложения материалов с максимальным значением последних. Токсическая опасность от пожара в

помещении также может быть оценена по материалу, имеющему максимальные концентрации при его термическом разложении.



a



б

Рисунок 3.6 – Сравнение FTIR-спектров летучих продуктов, образующихся при термическом разложении отдельных материалов и их комбинаций [145]: *a* – комбинация горючих материалов, типичная для складских помещений; *б* – комбинация горючих материалов, типичная для офисных помещений

При сопоставлении между собой группы использовавшихся для определения концентраций газообразных продуктов термического разложения методов выделены несколько существенных различий [145]. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье позволяет проводить непрерывный анализ концентраций газов, образующихся в процессе термического разложения горючих материалов. Данный метод позволяет определять концентрации отдельных компонентов газовой смеси. Обеспечивается возможность определения концентрации как в существенно малом (ppm), так и высоком (%) содержании. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье характеризуется большой временной разрешающей способностью (порядка нескольких секунд). К недостаткам метода относится сложность идентификации отдельных соединений в многокомпонентных газовых смесях, спектр которых состоит из взаимно перекрывающихся спектров отдельных соединений. Это обусловлено тем, что характеристические полосы поглощения перекрывают друг друга и затрудняют идентификацию компонентов газовой смеси. Несмотря на обширную базу спектральных эталонных библиотек, не все присутствующие в продуктах термического разложения газовые компоненты идентифицируются. Использование промышленных и лабораторных газоанализаторов, в свою очередь, позволяет определять диапазоны изменения концентраций одноатомных и инертных газов (H_2 , N_2 , O_2 и H_2S), чего нельзя сделать с использованием FTIR-анализа. Основными преимуществами газоаналитического оборудования по сравнению с перечисленными методами являются простота конструкции, низкое энергопотребление, малые габариты. К недостаткам типичных газоанализаторов относится относительно высокая инерционность срабатывания сенсоров (как правило, не менее 10–15 с). При сравнении преимуществ и недостатков перечисленных методик сформулировано [145] заключение о том, что для анализа концентраций продуктов термического разложения целесообразно использование комбинаций методов и подходов.

1.3. Применение прогностической модели

Проведены численные исследования закономерностей процесса термического разложения строительных и отделочных материалов в замкнутых, изолированных от внешней среды помещениях. Адекватность разработанной модели тепломассопереноса оценивалась на основе экспериментальных исследований [147].

Для проведения исследований изготавливались модельные очаги пожара класса «А». Наиболее распространенными материалами офисных помещений, складов и административных зданий, являются материалы, в состав которых входит целлюлоза, лигнин и гемицеллюлоза: древесина и различные виды бумаги. Древесина является самым распространенным строительным и отделочным материалом, а также материалом, присутствующим в больших количествах на складах (в виде паллет для хранения товара) [147, 148]. Различные виды бумаги являются самыми распространенными горючими материалами в офисных зданиях. Свойства используемых для проведения исследований материалов приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Свойства исследованных материалов

Материал	Плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)
Древесина (сосна)	500	0,4	2300
Газетная бумага	700	0,2	1090
Белая офисная бумага	1000	0,14	1500

Экспериментальные и численные исследования процесса термического разложения горючего материала, сопровождающегося образованием газообразных продуктов термического разложения проведены для условий, соответствующих изолированным от внешней среды отсекам (помещения на специализированных

объектах, например, судах, то есть помещения малых и средних масштабов), а также для условий помещений с недостаточной вентиляцией.

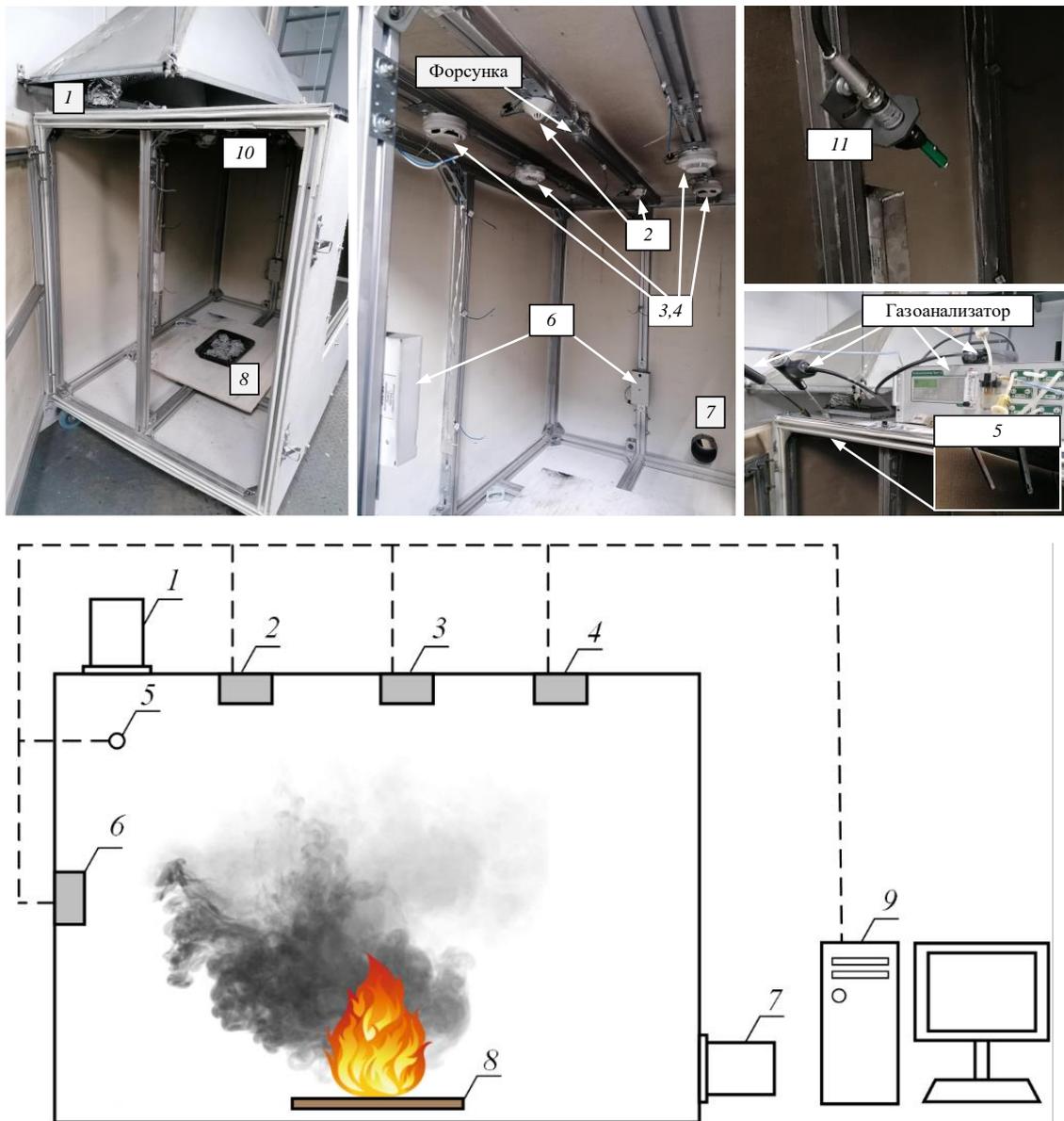


Рисунок 3.7 – Внешний вид схема и экспериментального стенда: 1 – выход системы вентиляции; 2 – тепловой пожарный извещатель; 3 – дымовой беспроводной пожарный извещатель; 4 – дымовой проводной пожарный извещатель; 5 – место размещения зонда газоанализатора; 6 – пожарный извещатель пламени; 7 – вход системы вентиляции; 8 – модельный очаг пожара; 10 – видеокамера; 11 – пирометр

Для экспериментальных исследований использовался стенд (рисунок 3.7), выполненный в виде изолированного от внешней среды бокса (размеры $1,5 \times 1 \times 1,25$ м) с системой вентиляции, регистрирующими устройствами (системой газоанализа, тепловыми и дымовыми пожарными извещателями, извещателями пламени), ПК для сбора и записи информации. В нижней части боковой стенки корпуса стенда расположен вход приточной вентиляции, а в его верхней части – канал вытяжной вентиляции.

Модельные очаги размещались в центральной части стенда, а газоанализатор в верхней части вблизи канала вытяжной вентиляции. Извещатели пламени (угол обзора 120° ; время срабатывания 4,5 с) размещались на стене экспериментального стенда на высоте около 1 м. Дымовые (время срабатывания не более 9 с) и тепловые (время срабатывания около 100 с при повышении температуры со скоростью 30 К/мин, порог срабатывания по температуре 327–338 К) пожарные извещатели размещались в верхней части экспериментального стенда (на потолке). Инициирование горения осуществлялось равномерно по всей площади поверхности материала с использованием газовой горелки. Выполнялась серия экспериментов из 5–10 испытаний.

При проведении экспериментальных исследований воспроизводились наиболее частые причины возгорания в помещениях (таблица 3.6). Для воспроизведения соответствующих потенциальных источников пожарной опасности в рамках проведения экспериментальных исследований использовались: газовая горелка и нагревательная электрическая плита. Основные характеристики использованных технических средств: газовая горелка (топливо – смесь пропана и бутана; высота пламени горелки 50–120 мм; максимальная температура пламени около 1273 К); нагревательная плита (максимальная мощность 1000 Вт; диаметр нагревательной поверхности 155 мм; максимальная температура поверхности 823 К); сварочный аппарат (тип – инверторный; выходной ток короткого замыкания 20–140 А; диаметр электрода 2 мм).

Таблица 3.6 – Типичные причины возгорания в помещениях

Причина возгорания	Приводящие к пожару факторы	Оборудование для воспроизведения источника пожарной опасности
Неосторожное обращение с огнём – открытое пламя (более 73 %)	Неосторожность при курении	Газовая горелка
	Неосторожное обращение с огнём детей	
	Нахождение горючих материалов вблизи источников высокой температуры	
	Неосторожность при проведении религиозных и иных обрядов	
	Неосторожность при обогреве от источников открытого горения (тления)	
	Неосторожность при приготовлении пищи	
Нарушение правил устройства и эксплуатации печного оборудования (более 6 %)	Неисправность печи	Нагревательная плита
	Несоответствие типа (материала) дымовой трубы виду применяющегося в печи топлива	
	Нарушение правил пожарной безопасности при эксплуатации печей	

Воспроизводились условия интенсивного термического разложения и возгораний на ранней стадии при наличии трех источников пожарной опасности:

1. Неосторожное обращение с огнем (с применением горелочного устройства). Модельный очаг, изготовленный из горючего материала, размещался на металлическом поддоне (размерами 30×20 см), расположенном в нижней части (основании) по центру полости стенда. При помощи газовой горелки очаг разжигался равномерно по всей площади поверхности. Общее время зажигания составляло от 10 до 90 с в зависимости от размеров очага, обусловленных массой горючего материала. При этом минимальное время зажигания соответствовало бумаге, а максимальное – древесине.

2. Нарушение правил эксплуатации нагревательного оборудования (с применением нагревательной электрической плиты). Модельный очаг размещался на металлической пластине (размерами 15×15 см). Пластина помещалась на

заранее нагретой до определенной температуры нагревательной поверхности плиты, которая располагалась в нижней части (основании) по центру полости экспериментального стенда.

Для определения концентрации газов в экспериментальном боксе использовалась газоаналитическая система, состоящая из пяти стационарных промышленных газоанализаторов типа Сенсон-СВ-5023 (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Характеристики сенсоров газоанализатора Сенсон-СВ-5023

Измеряемый компонент	Диапазон измерений	Пределы допускаемой основной относительной погрешности, %	Тип сенсора	Быстродействие
CO ₂	0,01-5 %	±15	оптический	≤5 с
CO	0,1-300 мг/м ³	±10	электрохимический	≤5 с
CH ₄	0,01-2,5 %	±10	термокаталитический	≤10 с
O ₂	0,1-30 %	±5	электрохимический	≤5 с
H ₂	0,01-4 %	±10	электрохимический	≤5 с

Высота установки газоаналитических сенсоров над модельным очагом в экспериментах варьировалась в диапазоне 0,5–1 м. Сенсон-СВ-5023 является стационарным одноканальным прибором, обеспечивающим непрерывное измерение концентрации газов. В зависимости от измеряемых веществ, каждый газоанализатор оснащен определённым видом сенсора. Сенсоры газоанализаторов располагались в верхней полости стенда около вытяжной вентиляции. В процессе термического разложения и горения модельных очагов регистрировалась динамика изменения концентраций CO, CO₂, O₂, H₂, CH₄. Данные сохранялись на ПК, после чего выполнялась их обработка и последующий анализ. В состав системы газоанализаторов входит 3 электрохимических (принцип работы основан на возникновении ЭДС на электродах сенсора при химической реакции с измеряемым веществом), оптический (принцип работы основан на избирательном поглощении газами энергии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовых областях спектра) и

термокаталитический (принцип работы основан на термохимической реакции горючего вещества с кислородом воздуха на поверхности катализатора чувствительного элемента с выделением тепла и изменением электрического сопротивления датчика) сенсоры. По полученным экспериментальным данным определялись предельные значения концентраций O_2 , CO , CO_2 , H_2 и CH_4 , а также динамика их изменения для исследованных модельных очагов при воспроизведении перечисленных выше видов возникновения горения: неосторожное обращение с огнём (газовая горелка), локальный источник нагрева, нарушение правил эксплуатации нагревательных приборов.

На основе полученных экспериментальных данных сформулирована физическая постановка задачи и разработана математическая модель для численного исследования процессов образования и распространения горючих веществ в ходе термического разложения древесины и материалов на ее основе в изолированном пространстве. Для проведения численных расчетов использовалось программное обеспечение COMSOL Multiphysics. Геометрия области решения задачи тепломассопереноса в системе «очаг возгорания–газовая среда» приведена на рисунке 3.8. Размеры расчетной области: 1 м (высота) \times 1,25 м (ширина) \times 1 м (глубина).

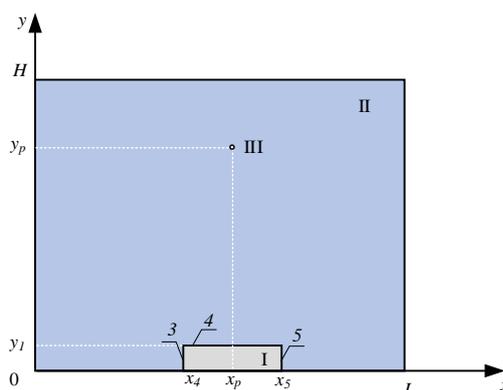


Рисунок 3.8 – Геометрия области решения: I – модельный очаг класса «А»; II – газовая среда; III – зона регистрации газообразных продуктов термического разложения материала ($x=x_p$, $y=y_p$); 3,4,5 – граница контакта горючего материала с газовой средой. x , y – координаты декартовой системы, м; H , L – высота и ширина расчетной области, м

Начальная температура в области решения принималась равной 300 К. Температура источника нагрева 1100 К. Начальная температура горючего материала 300 К. Концентрация окислителя в начальный момент времени ($t=0$) принималась равной массовому содержанию кислорода в воздухе ($\varphi_{O_2}=0,21$). При достижении температуры начала термического разложения горючего материала начинается процесс образования газообразных продуктов. Скорость этого процесса экспоненциально зависит от температуры. Газообразные продукты термического разложения распространяются в результате диффузии и конвекции по объёму расчётной области. В малой окрестности материала образуется газовая смесь, горение которой начинается при критических значениях температуры и концентрации горючего. Задача решается в осесимметричной постановке. Учитывается прогрев воздуха, окружающего источник нагрева, за счет теплопроводности и конвекции, а также процессы окисления в газовой фазе. Взаимосвязанные физико-химические процессы для рассматриваемой системы (рисунок 3.8) описываются нестационарными нелинейными дифференциальными уравнениями в частных производных.

Уравнение энергии для материала:

$$\rho_1 C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial y^2} \right) - Q_1 W_1; \quad (3.3)$$

Уравнение энергии для парогазовой смеси:

$$\rho_2 C_{p2} \left(\frac{\partial T_2}{\partial t} + u \frac{\partial T_2}{\partial x} + v \frac{\partial T_2}{\partial y} \right) = \lambda_2 \left(\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial y^2} \right) + \sum_{i=1}^3 Q_{2i} W_{2i}; \quad (3.4)$$

$$\sum_{i=1}^3 Q_{2i} W_{2i} = Q_{CH_4+O_2} \cdot W_{CH_4+O_2} + Q_{CO+O_2} \cdot W_{CO+O_2} + Q_{H_2+O_2} \cdot W_{H_2+O_2}.$$

Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\omega, \quad \omega = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}; \quad (3.5)$$

Уравнение движения:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} = \nu_2 \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right) + \beta g_y \frac{\partial T_2}{\partial x}, \quad u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = \frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (3.6)$$

Термическое разложение материала представляет комплекс превращений с формированием газообразных продуктов и твердого остатка. Выделяют три основных составляющих древесины: целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Как следствие, скорость термического разложения древесины рассчитывается с учетом термического разложения этих трех компонентов:

$$W_1 = \varphi_{1c}\rho_{1c}k_{1c}\exp\left(-\frac{E_{alc}}{RT_1}\right) + \varphi_{1h}\rho_{1h}k_{1h}\exp\left(-\frac{E_{alh}}{RT_1}\right) + \varphi_{1l}\rho_{1l}k_{1l}\exp\left(-\frac{E_{all}}{RT_1}\right), \quad (3.7)$$

W_1 – скорость термического разложения, кг/(м³с); Q_1 – тепловой эффект реакций термического разложения (с учетом эндо- и экзотермических эффектов), Дж/кг (суммарно для трех компонент (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) равен $1,18 \cdot 10^6$ Дж/кг (тепло поглощается при термическом разложении, поэтому учитывается со знаком «-»). Значения кинетических параметров в (3.6): целлюлоза $k_{1c}=1,379 \cdot 10^{14}$ с⁻¹, $E_{alc}=193$ кДж/мол; гемицеллюлоза $k_{1h}=2,527 \cdot 10^{11}$ с⁻¹, $E_{alh}=147$ кДж/мол; лигнин $k_{1l}=2,202 \cdot 10^{12}$ с⁻¹, $E_{all}=181$ кДж/мол. Содержание целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы в исследованных материалах приведено в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Свойства исследованных материалов [148]

Материал	Целлюлоза	Гемицеллюлоза	Лигнин
Древесина	$\varphi_{1c}=0,64$	$\varphi_{1h}=0,26$	$\varphi_{1l}=0,1$
Газетная бумага	$\varphi_{1c}=0,55$	$\varphi_{1h}=0,30$	$\varphi_{1l}=0,15$
Белая офисная бумага	$\varphi_{1c}=0,85$	$\varphi_{1h}=0,1$	$\varphi_{1l}=0,14$

Скорость выхода летучих с поверхности горючего материала определялась с применением выражения:

$$W_{1v} = \int_{x=x_4}^{x=x_5} \varphi_{1c}\rho_{1c}k_{1c}\exp\left(-\frac{E_{alc}}{RT_1}\right) + \varphi_{1h}\rho_{1h}k_{1h}\exp\left(-\frac{E_{alh}}{RT_1}\right) + \varphi_{1l}\rho_{1l}k_{1l}\exp\left(-\frac{E_{all}}{RT_1}\right)dy + \quad (3.8)$$

$$2 \int_{y=0}^{y=y_1} \varphi_{1c}\rho_{1c}k_{1c}\exp\left(-\frac{E_{alc}}{RT_1}\right) + \varphi_{1h}\rho_{1h}k_{1h}\exp\left(-\frac{E_{alh}}{RT_1}\right) + \varphi_{1l}\rho_{1l}k_{1l}\exp\left(-\frac{E_{all}}{RT_1}\right)dx.$$

Уравнения термического разложения в слое материала имели вид:

$$\frac{d\varphi_{1c}}{dt} = (\varphi_{1c}^0 - \varphi_{1c})k_{1c} \exp\left(-\frac{E_{a1c}}{RT_1}\right); \quad (3.9)$$

$$\frac{d\varphi_{1h}}{dt} = (\varphi_{1h}^0 - \varphi_{1h})k_{1h} \exp\left(-\frac{E_{a1h}}{RT_1}\right); \quad (3.10)$$

$$\frac{d\varphi_{1l}}{dt} = (\varphi_{1l}^0 - \varphi_{1l})k_{1l} \exp\left(-\frac{E_{a1l}}{RT_1}\right). \quad (3.11)$$

Решение системы дифференциальных уравнений в зоне реагирования выполняется с применением двух подходов. Первый предполагает решение уравнений энергии и диффузии с последующим аналитическим вычислением концентраций компонентов газов в парогазовой смеси. Второй основан на решении дополнительной системы уравнений по расходу и приходу компонентов парогазовой смеси после завершения выхода летучих и пиролиза углистого остатка. Первый подход считается более общим и широко используемым. Второй предполагает существенно большие трудозатраты, но позволяет детализировать состав генераторного газа на каждой из стадий реагирования.

Ключевые термокинетические константы реакций для реализации второго подхода к расчету концентраций компонентов газовой смеси [149–153]:

$$\begin{aligned} \text{CO} + \text{H}_2\text{O} &= \text{H}_2 + \text{CO}_2, \quad Q_{21} = -3,7 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}, \quad E_{a21} = 30 \text{ кДж/моль}, \\ k_{21} &= 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}; \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \text{CO} + 3\text{H}_2 &= \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}, \quad Q_{22} = 0,206 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}, \quad E_{a22} = 30 \text{ кДж/моль}, \\ k_{22} &= 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}; \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 + \text{H}_2 &= \text{CO} + \text{H}_2\text{O}, \quad Q_{23} = -3,7 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}, \quad E_{a23} = 30 \text{ кДж/моль}, \\ k_{23} &= 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}; \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} 2\text{CO} + \text{O}_2 &\rightarrow 2\text{CO}_2, \quad Q_{24} = 21,1 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}, \quad E_{a24} = 96,8 \text{ кДж/моль}, \\ k_{24} &= 1,4 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}; \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 &\rightarrow \text{H}_2\text{O}, \quad Q_{25} = -0,258 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}, \quad E_{a25} = 129,8 \text{ кДж/моль}, \\ k_{25} &= 2,1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}; \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 + 2\text{O}_2 &\rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}, \quad Q_{26} = -0,896 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}, \quad E_{a26} = 103,8 \text{ кДж/моль}, \\ k_{26} &= 5,6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Скорости химических реакций вычислялись с использованием математического выражения, соответствующего закону Аррениуса:

$$W_{2i} = k_i C_i (1 - \sum_{i=1}^n C_i) \rho_2 \exp(-\frac{E_{a2i}}{RT_2}). \quad (3.18)$$

Концентрации компонентов парогазовой смеси (H_2 , CO , CH_4 , CO_2 и H_2O) рассчитывались при решении уравнений диффузии:

$$\rho_2 (\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} + v \frac{\partial C_i}{\partial y}) = \rho_2 D_i (\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2}) - \sum_{i=1}^3 W_{2i} \quad (3.19)$$

Уравнение баланса состава парогазовой смеси:

$$\sum_1^n C_i = 1, \quad (3.20)$$

где $i=1 \dots n$ (учитывает количество компонентов газов вблизи поверхности частицы; как правило, в их состав входят пары воды, смол и кислот, а также неконденсирующиеся газы: CO , H_2 , CO_2 , CH_4 и др.; D_i – коэффициент диффузии каждого компонента, m/c^2).

Значения концентраций компонентов пиролизных газов задаются из экспериментов. Используются следующие типичные соотношения (относительные концентрации или доли) пиролизных газов для древесины: H_2 – 0,109, CO – 0,396, CO_2 – 0,209, H_2O – 0,249, легкие углеводороды – 0,127.

Граничные условия для постановки задачи на рисунке 3.8:

$$x=0, 0 < y < H, x=L, 0 < y < H: -\lambda_2 \frac{dT_2}{dx} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0;$$

$$y=H, 0 < x < L: -\lambda_2 \frac{dT_2}{dy} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0;$$

$$y=0, 0 < x < x_4, x_5 < x < L: -\lambda_2 \frac{dT_2}{dy} = 0; \psi = 0;$$

$$0 < y < y_1, x=x_4, x=x_5: -\lambda_1 \frac{dT_1}{dx} + W_1 \cdot Q_1 = q_{kp}; \rho_2 D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = W_i; \frac{dC_{O_2}}{dx} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0;$$

$$x_4 < x < x_5, y=y_1: -\lambda_1 \frac{dT_1}{dy} + W_1 \cdot Q_1 = q_{kp}; \rho_2 D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} = W_i; \frac{dC_{O_2}}{dy} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0;$$

$$x_4 < x < x_5, y=0: -\lambda_1 \frac{dT_1}{dy} = 0.$$

Индексы: 1 – горючий материал, 2 – парогазовая смесь.

Изучалось влияние совокупности факторов: вид возникновения процесса горения (неосторожное обращение с огнем; тепловое воздействие от нагретой до высоких температур плиты); размеры помещения.

При постановке задачи приняты допущения: теплофизические характеристики материала не зависят от температуры; движение водяных паров по слою горючего материала не учитываются; среда состоит из газовой (газовой) и твердой фаз; газовая среда представляет собой смесь воздуха и продуктов сгорания; допускается двумерная постановка задачи и принимается, что на начальной стадии возникновения термического разложения материалов поля температур, скоростей и концентраций газообразных продуктов термического разложения зависят только от t , x и y . Использование упрощенной постановки задачи позволяет описать определенные (частные) аспекты сложного процесса тепло- и массопереноса, возникающего при пожарах в изолированных помещениях. Двумерная постановка как частный случай общей математической модели распространения горения в помещении позволяет получить сведения о процессах распространения газообразных продуктов при пожаре в изолированных помещениях. Перечисленные допущения не накладывают существенных ограничений на общность постановки задачи и будут проанализированы при дальнейшем развитии модели.

В составе смеси воздуха и продуктов термического разложения материалов наибольшие концентрации имеет оксид углерода. В связи с этим сравнение данных экспериментальных исследований и результатов численного моделирования проводилось при анализе концентраций этого газового компонента. На рисунке 3.9 приведено сравнение данных для постановки в замкнутом объеме. Пунктирной горизонтальной линией обозначены пороговые значения концентраций оксида углерода в помещениях, при достижении которых происходит срабатывание автоматических систем пожарной сигнализации. Для помещений различного назначения это критическое значение варьируется в диапазоне 0,002–0,006 %. Конкретные предельные значения корректируются с учетом имеющихся в

помещении строительных и отделочных материалов. Время задержки обнаружения возгорания в каждой зоне измерения на рисунке 3.9 определялось как время достижения концентраций газов пороговых значений.

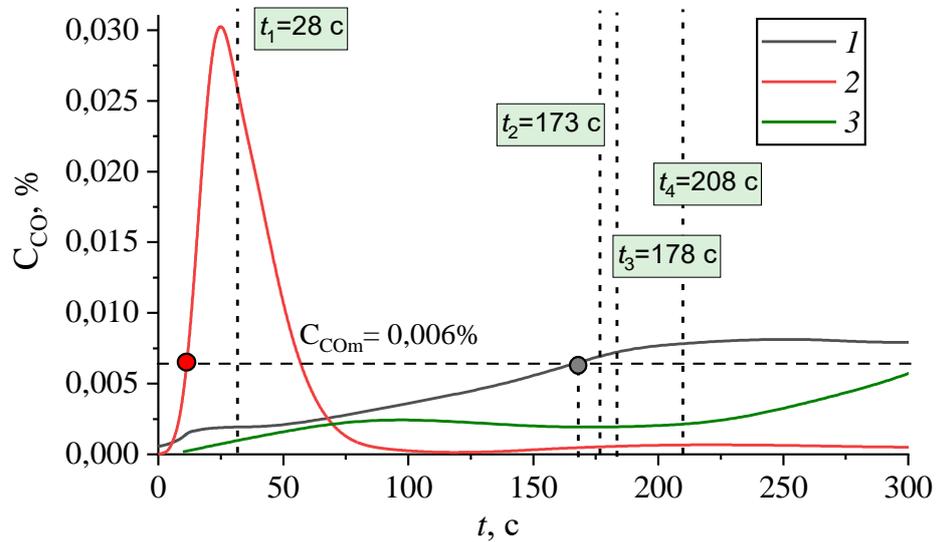


Рисунок 3.9 – Тренды концентраций оксида углерода, образующегося при термическом разложении древесины в замкнутом объеме: 1 – результаты экспериментальных исследований; 2 – результаты численного моделирования; 3 – результаты испытаний, полученные для очагов из древесных брусков размерами $0,1 \times 0,1$ м [87]

На рисунке 3.9 показаны экспериментально установленные средние значения времени задержки срабатывания используемых пожарных извещателей: пламени (t_1), тепловых (t_2), дымовых проводных (t_3) и беспроводных (t_4). На основе результатов экспериментов установлено, что наиболее эффективным является размещение пожарных извещателей пламени непосредственно над очагом горения, а дымовых пожарных извещателей – в углах на потолке, так как время обнаружения возгорания в таком случае меньше на 20 %, чем при их размещении на боковой стенке стенда. Кроме того, расположение дымовых пожарных извещателей вблизи системы вентиляции приводит к снижению времени задержки обнаружения возгорания от 210 с до 178 с.

Результаты экспериментальных исследований и численного моделирования показали, что с использованием системы газоанализа развивающийся процесс инициирования возгорания можно обнаружить за 21–162 с (удовлетворяет требованиям, предъявляемым к системам обнаружения возгораний). Обнаружение возгорания по другим признакам пожара (повышение температуры, появление дыма) происходит не ранее 173 с (для тепловых пожарных извещателей), 178 с (для дымовых проводных пожарных извещателей), 208 с (для дымовых беспроводных пожарных извещателей). Экспериментально установлено, что пожарные извещатели пламени обладают минимальной инерционностью и позволяют обнаружить возгорание менее чем за 30 с. Однако с использованием данного типа извещателя не представляется возможным оценить интенсивность процесса термического разложения горючего материала.

Результаты выполненных экспериментальных исследований и численного моделирования по регистрации состава газообразных продуктов термического разложения строительного материала (древесины) имеют удовлетворительное соответствие по средним значениям концентраций CO, вычисляемых методом трапеций с использованием выражения (2.13), представленного в главе 2. Различие в средних значениях не превышает 16 %. Времена достижения пороговых значений концентраций оксида углерода (рисунок 3.9) в ходе численного моделирования составили 19 с, а в ходе экспериментальных исследований – 162 с. Такое расхождение обусловлено задержкой измерения газов, проходящих по газовому тракту, газоанализатором, используемым при проведении экспериментов. Расхождение также связано с некоторой негерметичностью экспериментального стенда, а именно с некоторыми подсосами воздуха из выключенной приточно-вытяжной вентиляции. Это приводит к разбавлению газообразных продуктов термического разложения материала притоками воздуха, в результате чего время достижения предельно допустимой концентрации CO в точке измерения в экспериментах больше, а максимальные (пиковые) значения оксида углерода меньше по сравнению с численным моделированием, где влияние перечисленных факторов не учитывается. Также проведено сравнение результатов численных и

экспериментальных исследований с данными из серии испытаний возгораний очагов на основе древесных паллет размерами 0,1 x 0,1 м в туннеле в модельном масштабе (ширина 2,8 м, высота 1,4 м) [87]. Зона измерения концентрации СО позиционировалась на высоте 0,7 м относительно источника возгорания. Установлено (рисунок 3.9) расхождение в численных значениях концентраций угарного газа в пределах 23 %. Такое расхождение в результатах экспериментальных исследований обусловлено несколько отличающимися условиями проведения испытаний, в частности, размерами изолированного помещения. В целом сопоставление результатов численных и экспериментальных исследований, проведенных в диссертационной работе и в [87], позволяют сделать заключение об адекватности разработанной модели и достоверности получаемых с ее применением результатов теоретических исследований.

Далее приведены результаты вычислений концентраций газообразных продуктов термического разложения материалов на некотором удалении от поверхности материала (в соответствии с высотой измерения концентраций СО в экспериментах). Выполнено численное исследование влияния геометрических размеров помещения на процессы распространения газообразных продуктов термического разложения материала. Рассмотрены три категории помещений с пожарной нагрузкой типа древесины – офисные, жилые, складские, отсеки на специализированных объектах. Размеры расчетной области: 1×1,25 м; 2×2,5 м; 4×5 м.

В соответствии с принятыми регламентирующими документами в области пожарной безопасности в помещениях газовые извещатели (датчики O₂, СО, СО₂ и др.) располагаются непосредственно над наиболее опасным участком (например, в местах предполагаемой утечки, над скоплениями горючих материалов или специализированным оборудованием). Газовые сенсоры размещаются на потолках помещения или на стенах на расстоянии 0,5–3 м от предполагаемого источника токсичных газов. На рисунке 3.10 приведены результаты численного исследования распределений концентраций газов O₂ и СО в помещении с высотой потолков 1–4 м и шириной 1,25–5 м. Результаты численного моделирования показали (рисунок

3.10), что достижение порогового уровня концентрации СО при расположении газового сенсора на расстоянии 0,9 м (высота области регистрации 1 м) происходит на 47 с быстрее относительно высоты расположения датчиков на высоте, равной 1,5 м (высота по области регистрации 2,5 м). Из полученных результатов следует, что время формирования опасных концентраций токсичных газов соответствует диапазону 12–60 с. Таким образом, по истечении не более 60 с все находящиеся в помещении люди должны быть эвакуированы, так как к этому моменту времени предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны достигают критических значений.

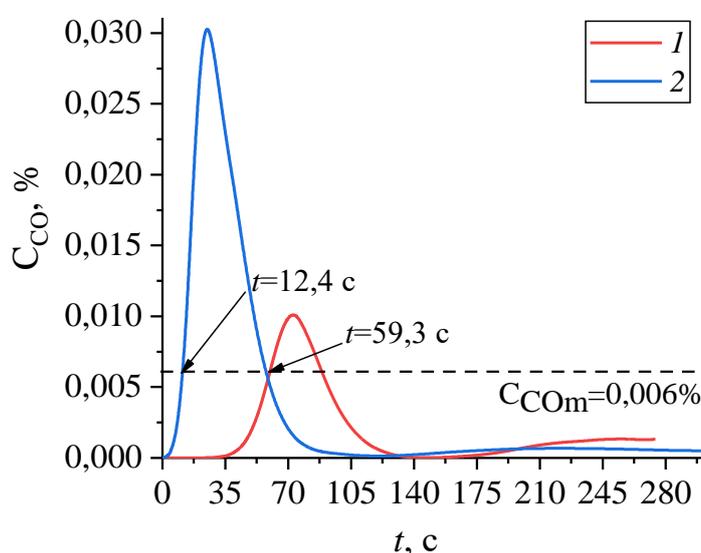


Рисунок 3.10 – Тренды концентраций СО при термическом разложении древесины в замкнутом объёме: 1 – расчетная область 1×1,25 м; 2 – расчетная область 2×2,5 м

Развитие пожара в помещении условно делится на три стадии [154]: начальная, сопровождающаяся возникновением локального очага с избытком окислителя; полностью развитый пожар, сопровождающийся повсеместным горением пожарной нагрузки в условиях недостатка окислителя; и затухание, которое происходит при исчерпании пожарной нагрузки или окислителя. В [154] указаны численные значения концентраций оксида углерода для каждой из стадий

для помещения с пожарной нагрузкой, соответствующей офисным зданиям. Для начальной стадии (стадия возникновения термического разложения горючего материала) приведен диапазон 0,01–0,03 %, что имеет удовлетворительное соответствие с полученными результатами (рисунок 3.10).

Анализ полученных результатов позволил сформулировать заключение о том, что в помещениях с высотой потолков более 3 м содержания газообразных продуктов термического разложения в воздухе не достаточно для своевременного обнаружения пожарными извещателями начала термического разложения материала до возгорания и перехода к стадии пламенного горения. При такой высоте помещения концентрации СО в зоне измерения не достигали пороговых значений (СО=0,006 %). В связи с этим в помещениях с высокими потолками целесообразно использование так называемого аспирационного способа контроля воздуха защищаемого помещения на наличие превышения концентраций газов пороговых значений [155]. Такой способ включает постоянный принудительный отбор проб воздуха из определенных зон контролируемого объема помещения через систему специализированных труб. Это, в свою очередь, позволяет охватить зону большой протяженности и компенсирует влияние воздушных потоков от приточно-вытяжной вентиляции и систем кондиционирования, которые играют существенную роль при распределении дыма (сажистых частиц) в помещении. Наиболее эффективным также считается использование на этапах мониторинга газов в помещениях, локализации и подавления горения так называемой местной (локальной) вентиляции, позволяющей осуществлять подачу воздуха в определенные зоны, а продукты сгорания удалять только от мест их непосредственного выделения.

При реализации схемы нарушения правил эксплуатации нагревательных приборов воспроизводились условия нагрева строительных и отделочных материалов от нагретой до высоких температур (773–873 К) поверхности металла (алюминия) с высотой 0,03 м и шириной 0,125–0,375 м. Установленные численные значения концентраций газообразных продуктов термического разложения исследуемых отделочных материалов позволили выделить существенные отличия

в максимальных значениях CO и CO_2 для каждого из них. Максимальные значения концентраций зарегистрированы (рисунок 3.11) для древесины (0,015–0,11 %) и линолеума (0,039–0,088 %).

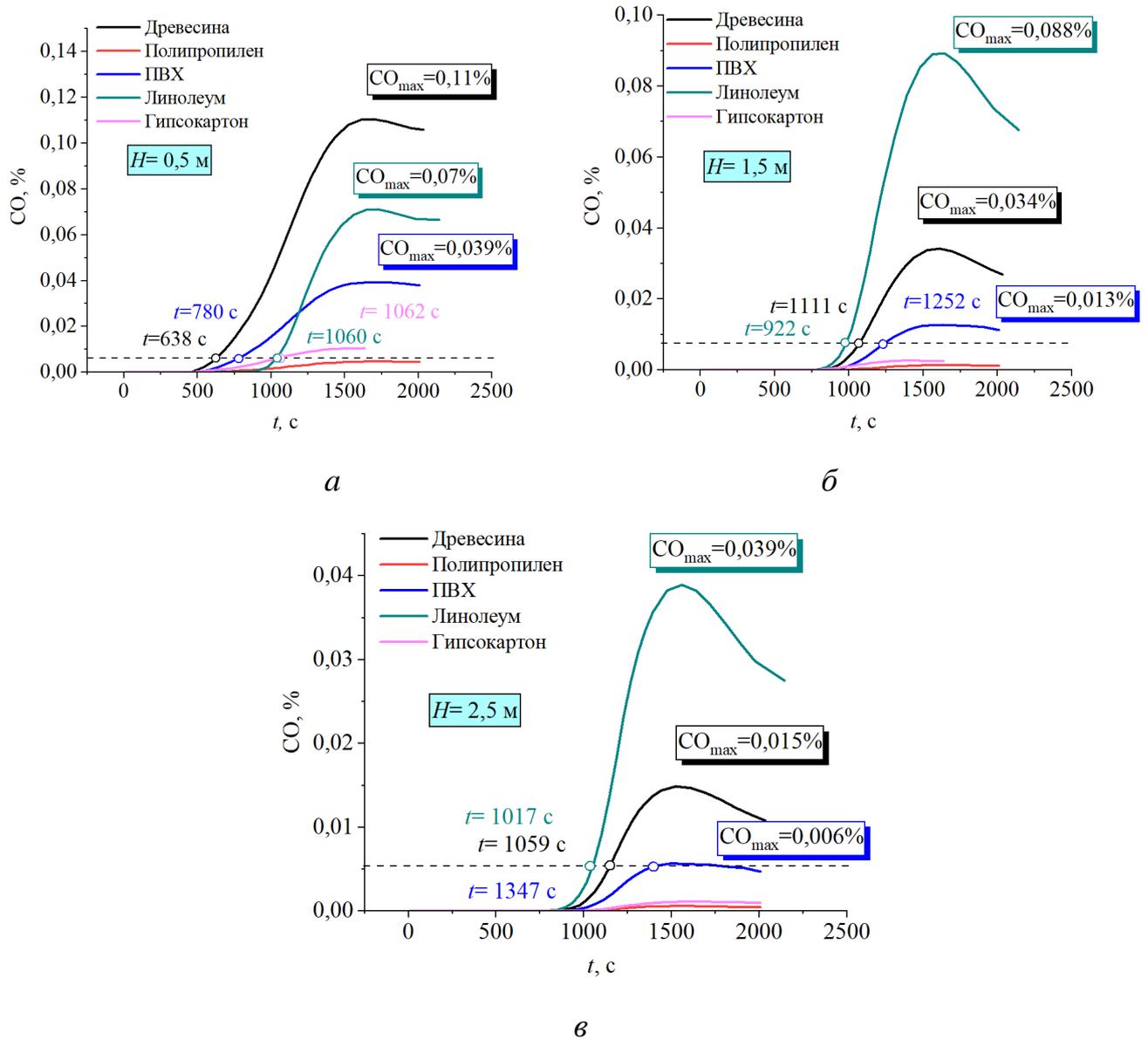


Рисунок 3.11 – Тренды концентраций CO , образующихся при термическом разложении строительных и отделочных материалов на высоте 0,5 м (а); 1,5 м (б); 2,5 м (в). Температура металлической поверхности (источника пожарной опасности) 823 К

Наименьшие значения концентраций оксида углерода зарегистрированы для полипропилена и гипсокартона – на высоте 1,5–2,5 м концентрации CO не

превышали предельных значений. Полученный результат позволяет сформулировать рекомендации по размещению газоаналитических сенсоров непосредственно над потенциально горючим материалом на расстоянии не более чем 0,5 м от пола или использованию в помещениях, в которых полипропилен и гипсокартон являются преобладающими, аспирационных извещателей. В этом случае отбор пробы газов из технологической среды защищаемого помещения происходит за счет использования насоса, создающего разрежение в приемных трубопроводах. При использовании таких датчиков их удаление от объекта (материала) может быть от 2,5 м до 5 м. Установлено (рисунок 3.11), что при расположении газоаналитического датчика на высоте 0,5 м от уровня пола максимальные значения концентраций СО достигались при термическом разложении древесины (рисунок 3.11а), а при увеличении высоты расположения точки измерения до 1,5–2,5 м – при термическом разложении линолеума. Соответствующая тенденция обусловлена малой дымообразующей способностью (Д1) древесины (менее $50 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$) по сравнению с умеренной (Д2) для линолеума. На небольшом удалении от материала (не более 0,5 м) газообразные продукты термического разложения и частицы дыма выделяются в объеме, достаточном для регистрации их сенсорами газоанализатора вне зависимости от группы дымообразующей способности.

При повышении высоты вклад данного фактора становится определяющим. Полученные в ходе численных исследований тренды изменения концентраций СО также позволили зарегистрировать различия в длительности достижения пороговых значений. Так, минимальный интервал времени достижения предельных значений концентраций СО, образующихся в ходе термического разложения материала, зарегистрирован в ходе термического разложения древесины, линолеума и ПВХ (638 с, 780 с, 1060 с, соответственно) (рисунок 3.11а), а максимальный – при термическом разложении гипсокартона (1062 с).

Необходимо отметить, что результаты выполненного численного моделирования, представленные выше, соответствуют условиям термического разложения горючего материала без учета химических реакций окисления

образующихся газообразных продуктов и их взаимодействия между собой. Такая постановка позволяет оценить наиболее неблагоприятную обстановку на раннем этапе термического разложения материала, предшествующего возгоранию. Задача, связанная с расчетом скорости роста газообразных продуктов термического разложения, может быть решена в одномерной (рисунок 3.12), двумерной (рисунок 3.8) и пространственной постановках.

Проведение расчетов с учетом реакций, описанных в п. 3.3, в двумерной или пространственной постановках требует высоких производительных мощностей. Результаты сопоставления теоретических и экспериментальных данных обосновали высокую степень воспроизведения критических концентраций продуктов термического разложения материалов в замкнутых помещениях с моделью в двумерной постановке без учета их реагирования с окислителем воздуха и между собой. Анализ химических реакций в п. 3.3 показал, что они приводят к определенным перераспределениям концентраций газообразных продуктов в помещениях и росту концентрации углекислого газа. Эти особенности представляют самостоятельный интерес с детальным анализом условий доминирования каждой из выделенных реакций с целью управления ими и прогнозирования компонентного состава газовой среды в помещениях.

Скорости достижения пороговых значений концентраций оксида углерода в помещениях с учетом химических реакций (3.12) – (3.17) оценены с применением одномерной постановки (рисунок 3.12). Расчеты проведены для схемы нагрева, воспроизводящей типичное нарушение правил эксплуатации нагревательных приборов. Использовано допущение о том, что диффузия протекает в одном направлении. Постановка задачи аналогична описанной выше. Инициирование выхода горючих с поверхности материала происходило на границе небольшой области заданной протяженности ($L=0,0003$ м) (рисунок 3.12). Проведено сопоставление (таблица 3.10) расчетов с учетом и без учета химических реакций (3.12)–(3.17).

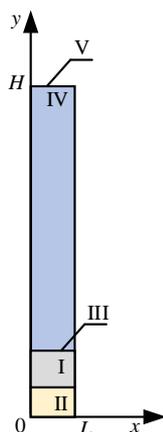


Рисунок 3.12 – Геометрия области решения в одномерной постановке: I – модельный очаг класса «А»; II – нагретая поверхность; III – граница, с которой осуществляется инициирование выхода горючих; IV – газовая среда; V – зона измерения газообразных продуктов термического разложения; x, y – координаты декартовой системы, м; H, L – высота и ширина расчетной области, м

Таблица 3.10 – Времена достижения критических значений концентраций СО (0,006 %)

Двумерная постановка	Одномерная постановка	Одномерная постановка с учетом реакций (3.15)–(3.17)	Одномерная постановка с учетом реакций (3.12)–(3.14)
t, c			
2765,4	2320	2337,5	2347,4

Установлено удовлетворительное соответствие результатов решений в одномерной и двумерной постановках. Расхождения по времени достижения критических значений концентраций СО не превысили 19,2 %. При учете химических реакций окисления образующихся газообразных продуктов (3.15)–(3.17) происходит снижение численных значений концентраций газов, в результате чего времена задержки срабатывания датчика с момента выделения газообразных продуктов термического разложения материала увеличиваются на 0,75 %. Учет

реакций (3.12)–(3.14) взаимодействия выделяющихся газообразных продуктов термического разложения между собой приводит к расходованию СО, снижению численных значений концентраций, и увеличению длительности обнаружения их датчиками на 0,43 % (по сравнению с постановкой, учитывающей только реакции окисления продуктов пиролиза (3.15)–(3.17)). На основе полученных результатов выполненных исследований сформулировано заключение о том, что на начальных стадиях термического разложения материала реакции в газовой фазе (3.12)–(3.17) оказывают ограниченное влияние (в пределах 5–10 %) на времена задержки срабатывания датчика угарного газа. Таким образом, достаточно в предиктивные модели закладывать одномерную или двумерную постановку без химических реакций в газовой фазе, что позволит существенно оптимизировать применение вычислительных ресурсов.

3.4. Локализация термического разложения и горения материалов

Для эффективной локализации возгораний необходим обоснованный выбор параметров процесса распыла огнетушащей жидкости. Особенности движения газопарокапельных потоков используемой для подавления горения огнетушащей жидкости существенно изменяются по мере приближения к фронту горения. В связи с этим актуальным являются исследования, направленные на изучение условий подачи огнетушащих составов с целью достижения максимальной эффективности процессов локализации и подавления горения [156, 157]. Проведены экспериментальные исследования газового состава продуктов термического разложения и горения материалов деревоперерабатывающих предприятий [156]. Оценена сравнительная эффективность воздействия группой огнетушащих составов на очаги с горючими материалами с учетом расхода, времени и загрязнения окружающей среды.

3.4.1. Взаимодействие жидкостей с пиролизующимся материалом

В качестве исследуемого материала выбраны листья, хвоя, ветки и древесина. Масса навески в экспериментах составляла 30 г. В качестве тушащей жидкости использовались составы, представленные в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Свойства компонентов и приготовленных растворов, суспензий и эмульсий [157]

Наименование состава	Массовые концентрации и примесей к воде	Свойства примесей и приготовленных огнетушащих составов	Нормативные документы
Вода	–	Плотность 998,2 кг/м ³	–
		Поверхностное натяжение 72,7·10 ⁻³ Н/м	
		Динамическая вязкость 1,004·10 ⁻³ Па·с	
		Температуропроводность 14,3·10 ⁻⁸ м ² /с	
		Теплоемкость 4,183 кДж/(кг·К)	
		Теплопроводность 0,599 Вт/(м·К)	
Эмульсия пенообразователя AFFF	5%	Свойства 5 % раствора [158]:	ГОСТ Р 50588-2012
		Плотность 1002–1187 кг/м ³	
		Поверхностное натяжение 17,3·10 ⁻³ Н/м	
		Динамическая вязкость 0,12 Па·с	
		Температуропроводность 13,56·10 ⁻⁸ м ² /с	
		Теплоемкость 3,99 кДж/(кг·К)	
Суспензия бентонита	5%	Свойства 5 % раствора [159]:	ГОСТ 16363-98, СНИП-21-03-2003
		Плотность 1100 кг/м ³	
		Поверхностное натяжение 68,5·10 ⁻³ Н/м	
		Динамическая вязкость 0,9·10 ⁻³ Па·с	
		Температуропроводность 16,71·10 ⁻⁸ м ² /с	
		Теплоемкость 3,83 кДж/(кг·К)	
Раствор бишофита	10%	Свойства 10 % раствора [160]:	ГОСТ 7759-73, СНИП-21-03-2003
		Плотность 1081,49 кг/м ³	
		Поверхностное натяжение 75,8·10 ⁻³ Н/м	
		Динамическая вязкость 1,015·10 ⁻³ Па·с	
		Температуропроводность 14,9·10 ⁻⁸ м ² /с	
		Теплоемкость 3,6034 кДж/(кг·К)	
		Теплопроводность 0,58 Вт/(м·К)	

Для проведения исследований использовались экспериментальный стенд и методика, описание которых приведено в п. 3.3. Стенд дополнительно оснащался системой подачи огнетушащей жидкости (рисунок 3.21). Для этого в его верхней части на расстоянии 1 м от модельного очага пожара размещалась форсунка ФМТ-100, на которую под давлением 200 кПа по гибкому трубопроводу осуществлялась подача огнетушащей жидкости. Стенд дополнительно оснащался камерой видеонаблюдения.

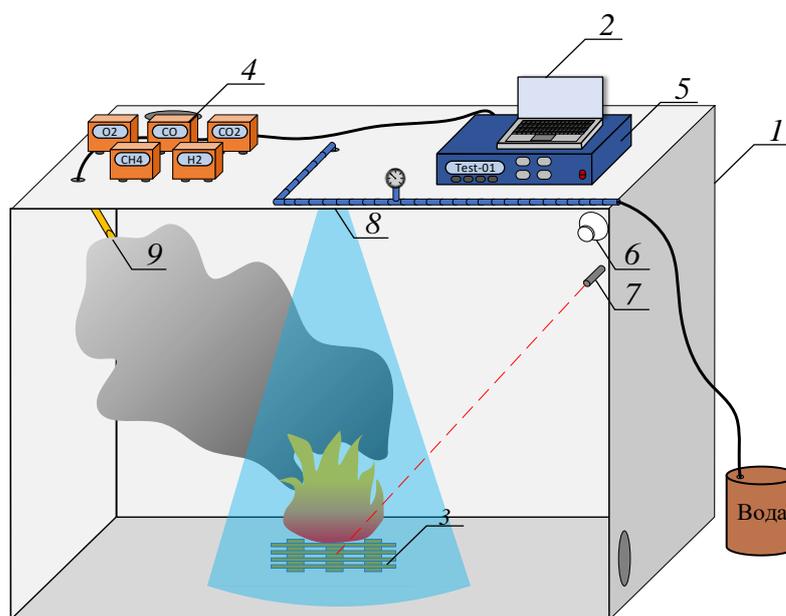


Рисунок 3.21 – Экспериментальный стенд [156]: 1 – экспериментальный бокс размерами 1,5×1×1,25 м; 2 – ПК; 3 – модельный очаг пожара; 4 – промышленные датчики; 5 – лабораторный газоанализатор; 6 – камера видеонаблюдения; 7 – высокоскоростной пирометр; 8 – форсунка; 9 – зонд газоанализатора

Инициирование горения модельного очага реализовывалось с использованием газовой горелки. Общее время розжига модельного очага в зависимости от типа горючего материала составляло около 10–30 с. Для каждого состава из таблицы 3.10 с учетом массы жидкости, времени распыла и площади поддона (30×20×5 см) определяли плотности орошения горючего материала. Данный показатель характеризует количество жидкости, подаваемой в единицу времени на единицу площади. Зная интенсивность подачи жидкости и время

тушения пожара, можно определить удельный расход огнетушащих веществ путем перемножения интенсивности и времени тушения.

Инициирование процесса тушения начиналось после срабатывания пожарных извещателей или после того, как температура поверхности модельного очага, измеренная пирометром, достигала постоянных значений. Подача воды осуществлялась до момента, когда по камере видеонаблюдения не регистрировались горящие участки, а концентрации СО, регистрируемые газоанализатором, начинали интенсивно снижаться. Изучалось две схемы подачи жидкости в очаг возгорания: непрерывный распыл и импульсная подача [161]. Непрерывный распыл реализовывался путем подачи огнетушащего состава непрерывно в течение всего времени тушения. Импульсный распыл характеризовался тем, что подача огнетушащей жидкости осуществлялась циклично, с определенными временными интервалами (импульсами). Длительность импульсов при проведении исследования выбиралась исходя из предварительных экспериментов. В частности, установлено, что подача жидкости в течение 30 секунд с длительностью импульсов между подачей 3 секунды способствует наиболее эффективному (с точки зрения затраченных времени и расхода жидкости) тушению. Увеличение длительности между импульсами (например, до 10 секунд) приводило к интенсификации процесса термического разложения. Такая тенденция обусловлена тем, что за такой временной интервал между импульсами жидкость в зоне горения интенсивно испаряется. Из-за длительного перерыва в подаче капельного потока в реагирующую область выделение тепла превышает интенсивность отведения тепла, в результате чего термическое разложение очага интенсифицируется, что приводит к росту общего времени тушения очага пожара. Подачи жидкости с длительностью импульса менее 30 с недостаточно для генерации необходимого объема водяного потока для поглощения выделяемого очагом пожара тепла. При увеличении длительности непосредственно самого импульса более 30 секунд подача жидкости в очаг возгорания избыточна. Циклы между импульсами длительностью 3 секунды сопоставимы со временем срабатывания системы пожаротушения (1–2 с) [105].

Распыленный поток воды с указанными выше параметрами подачи в очаг возгорания позволяет потушить его менее чем за 200 секунд. По результатам экспериментов определялись [156] концентрации компонентов CO, CO₂, O₂, CH₄, H₂ в полости экспериментального стенда, длительности тушения очагов горения огнетушащим составом t_e , удельная плотность орошения очага. Для каждого типа модельного очага проводилась серия из 5 экспериментов.

3.4.2. Концентрации газов при свободном горении материалов

По результатам экспериментов на свободное горение материалов проводился анализ диапазонов изменения концентраций газов CO, CO₂, CH₄, H₂ и O₂. На рисунке 3.22 приведены тренды изменения концентраций CO и CO₂, регистрируемые лабораторным газоанализатором и промышленными датчиками. Количественные значения концентраций CH₄ и H₂ были незначительные (0,004–0,1 %), в связи с чем дальнейший анализ проводился на основе анализа количественных значений основных газов, характеризующих процесс горения – оксида и диоксида углерода. Выход CO₂ происходил главным образом в фазе горения, выбросы CO – в фазе тления.

Установлены [156] различия в диапазонах концентраций газов за весь период термического разложения материала. В частности, видно, что максимальные значения концентраций CO и CO₂ регистрировались в ходе термического разложения и горения древесины и хвои. Минимальные значения регистрировались для листвы и смеси горючих материалов. Аналогичная тенденция сохраняется и для средних значений концентраций газов. Такое различие объясняется структурой материалов, отличающимися скоростями протекания реакций, физико-химическими свойствами материалов, а также разными размерами, формой горючего материала и градиентом температур в слое материала и на его поверхности.

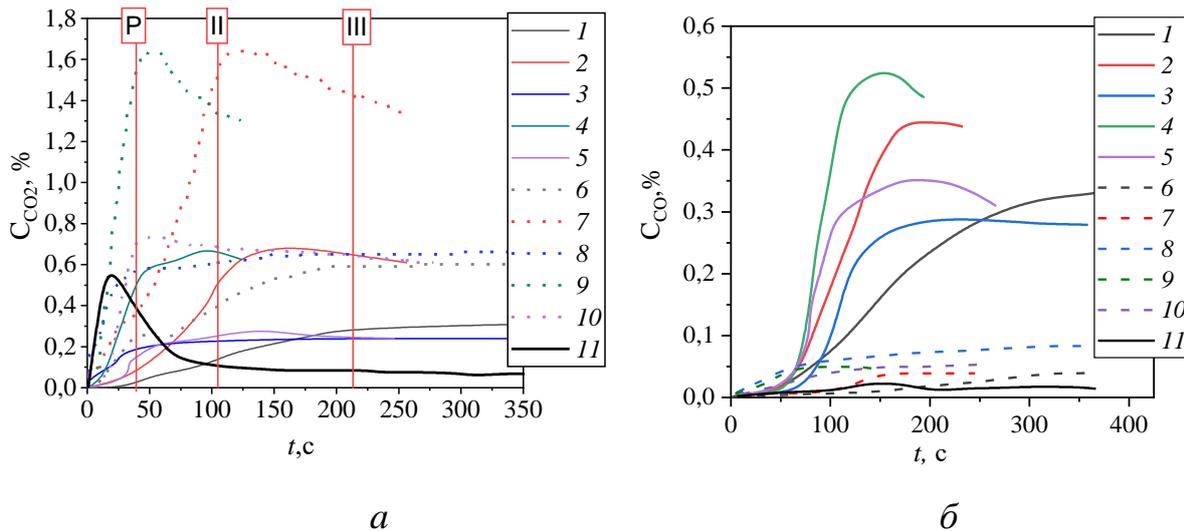


Рисунок 3.22 – Тренды CO_2 (а), CO (б), зарегистрированные при термическом разложении и горении материалов [156]: 1,6 – ветки; 2,7 – древесина; 3,8 – листва; 4,9 – хвоя; 5,10 – смесь горючих материалов. 1–5 – концентрации CO и CO_2 , измеренные лабораторным газоанализатором; 6–10 – концентрации CO и CO_2 , измеренные промышленными датчиками; 11 – результаты исследований [93], полученные для хвой сосны. P – зажигание материала газовой горелкой, II – фаза активного пламенного горения, III – фаза тления

Установлено [156], что длительности сохранения высоких значений концентраций газов для различных типов горючих материалов отличаются. В частности, пиковое значение концентрации угарного газа CO (рисунок 3.22б,в) для хвой регистрировалось на 43 секунды раньше, чем для древесины и листвы. Максимальные значения CO и CO_2 для древесины и хвой отличаются от данных значений для веток, листвы и смеси горючих материалов на 35–52 %. Видно, (рисунок 3.22а), что количественные значения концентраций, измеренные промышленными датчиками диоксида углерода, несколько выше количественных значений концентраций, измеренных газоанализатором. При этом длительность выхода концентрации на пиковое (максимальное) значение для двух типов используемых газоаналитических систем совпадает. Можно также отметить (рисунок 3.22б) расхождения в концентрациях CO , измеренных двумя системами газоанализа. Такое расхождение обусловлено следующим. Оксид углерода тяжелее

воздуха, в связи с чем по большей части скапливается внизу, не достигая верхней части экспериментального стенда. Соответственно, до промышленных датчиков, расположенных сверху, доходит не вся часть образующихся газов. Газоанализатор же оснащен насосом, позволяющим захватывать несколько больший объем пробы смеси воздуха и газообразных продуктов термического разложения материала (по принципу работы аспирационных пожарных извещателей). В связи с этим количественные значения концентраций оксида углерода, измеренные газоанализатором, превышают значения, измеренные промышленным сенсором.

Для сравнительного анализа на рисунке 3.22 нанесены результаты экспериментальных исследований [93] процесса выхода газообразных продуктов, образующихся в ходе пилотного зажигания и самовоспламенения хвои сосны при различных тепловых потоках (10–50 кВт/м²). Исследования проводились в конусном калориметре. Анализ состава газовых выбросов проводился с использованием FTIR, NDIR, хемиллюминесцентных и парамагнетических газоанализаторов. Установлено, что основную долю выбросов составляют CO₂ и вода. Установлено расхождение в максимальных значениях концентраций CO₂, полученных в [93], с результатами настоящего исследования для хвои сосны на 18,2 %.

Для обобщения результатов исследований в таблице 3.12 приведены рассчитанные по (3.1) значения удельного выхода (г/г) оксида СО и диоксида углерода CO₂. Из таблицы 3.12 видно, что для листьев, хвои и веток выход СО превышает выход CO₂. Это обусловлено тем, что для данных материалов преобладала стадия тления, соответственно, большая часть газообразных продуктов образовывалась во время этой стадии. Приведенные в таблице 3.12 коэффициенты выбросов согласуются с результатами других исследований. В частности, количественные значения СО и CO₂, зарегистрированные в диссертационных исследованиях, коррелируют со значениями, установленными в [162] при проведении испытаний на горение с хвоей, листьями и ветками. В частности, удельный выход СО составил 0,12–0,18 г/г, удельный выход CO₂ составил 0,98–1,48 г/г. Значения удельного выхода оксида и диоксида углерода,

зарегистрированные в настоящем исследовании, сопоставимы также со значениями [163], полученными для лесных пожаров. Выход СО составил 0,07–0,38 г/г, СО₂ – 1,02–1,65 г/г.

Таблица 3.12 – Удельный выход продуктов термического разложения и горения материалов [156]

Материал	СО, г/г	СО ₂ , г/г
Ветки	0,714	0,676
Древесина	0,375	0,491
Хвоя	0,822	0,636
Листва	0,208	0,181
Смесь	0,127	0,177

3.4.3. Концентрации газов при тушении горючих материалов огнетушащими составами

На рисунке 3.23 приведены видеogramмы экспериментов [156] с тушением модельных очагов отличающимися по составу и свойствам огнетушащими жидкостями. Кадры демонстрируют различные стадии процесса инициирования и подавления горения. В частности, на первой стадии (I) происходит пламенное горение, возникающее сразу после прекращения воздействия газовой горелки. На этой стадии выход СО и СО₂ происходит в количестве, недостаточном для обнаружения их сенсорами газоаналитического оборудования. Вторая стадия (II) соответствует подаче в очаг возгорания огнетушащей жидкости. Установлены различные тенденции взаимодействия распыленного потока огнетушащей жидкости с модельным очагом из горючих материалов. На рисунке 3.23*а,в* показано, что практически сразу (в пределах 5–10 секунд) после подачи в очаг горения суспензии бентонита и эмульсии пенообразователя происходило резкое снижение интенсивности горения (сбивание пламени). При использовании воды и раствора бишофита такая тенденция не прослеживалась.

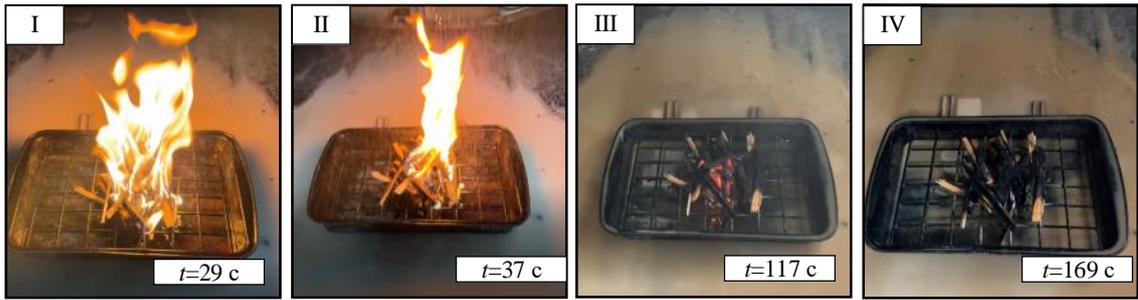
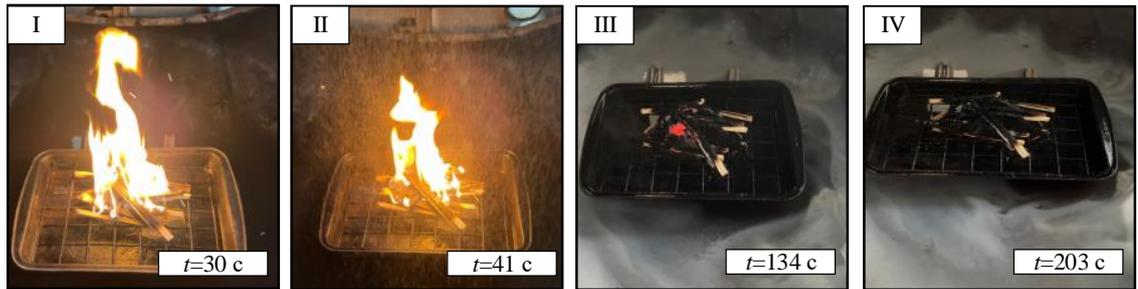
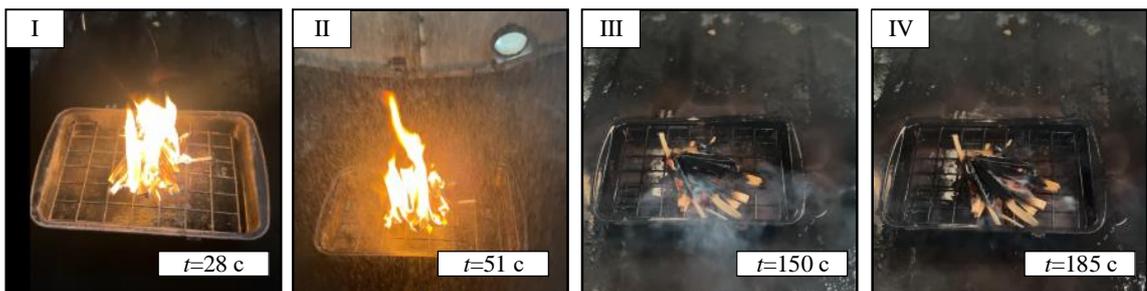
*a**б**в**г*

Рисунок 3.23 – Видеокдры исследуемых модельных очагов пожара на разных стадиях горения и тушения [156]: I – активное горение; II – тушение; III – тление; IV – завершение выхода продуктов горения: *a* – бентонит; *б* – бишофит; *в* – пенообразователь; *г* – вода

Стадия тления (III) характеризуется резким снижением интенсивности горения и выделения дыма и продуктов термического разложения и горения. На этой стадии подача огнетушащей жидкости прекращалась, так как по камере видеонаблюдения уже не прослеживались видимые признаки горения, а температура поверхности модельного очага, которая оценивалась по показаниям тепловизора, не превышала 473 К. На четвертой, завершающей стадии (IV) выход газообразных продуктов термического разложения и горения не регистрировался, что свидетельствовало о подавлении горения материала.

На рисунке 3.24*а,б* приведены тренды изменения концентраций CO и CO₂, образующихся при непрерывном и импульсном тушении модельных очагов из древесины водой.

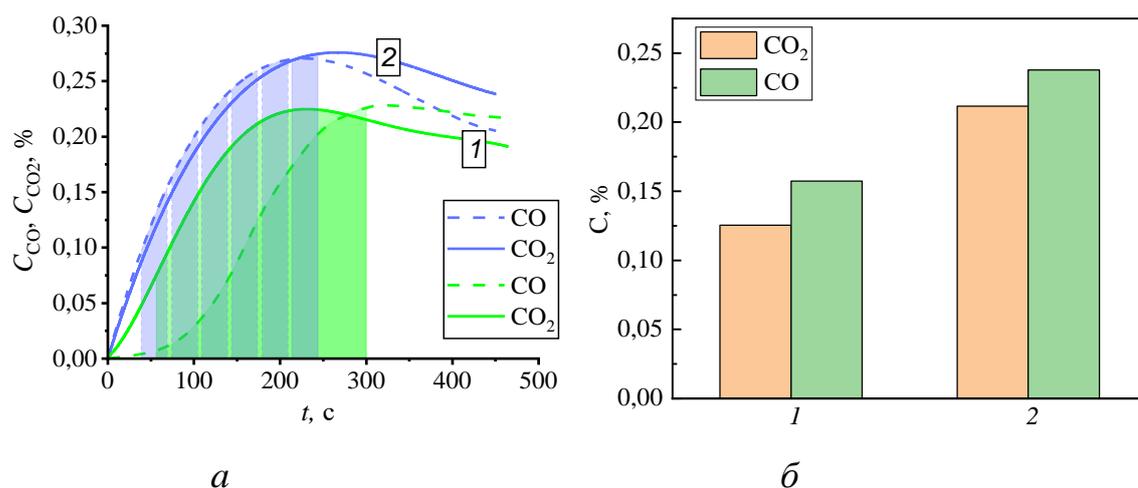


Рисунок 3.24 – Тренды CO₂ и CO (*а*), зарегистрированные при импульсном и непрерывном тушении очагов из древесины; средние значения концентраций CO₂ и CO (*б*) [156]: 1 – непрерывная подача воды; 2 – импульсный распыл

Рост концентраций CO соответствует времени воздействия на очаг возгорания распыленным потоком воды. Пик концентраций оксида и диоксида углерода регистрируется по истечении 249 с. При подаче жидкости через форсуночные устройства в реакционную область в течении 30 с происходит смешивание распыленного потока воды с движущимися горячими газами. Это

приводит к интенсивному испарению капель и образованию водяного пара. Приостановка подачи импульса на 3 с приводит к тому, что неиспарившиеся капли поглощают тепловую энергию из зоны горения в процессе испарения. Происходит снижение интенсивности горения. Таким образом капли, которые не испарились в течении импульса подачи жидкости, испаряются в интервал времени между импульсами, ослабляя пламенное горение в каждом цикле.

Анализ численных значений удельного выхода газообразных продуктов термического разложения и горения древесины при тушении водой при разных способах ее подачи в очаг показывает (таблица 3.12), что при импульсном распыле выход оксида и диоксида углерода отличается незначительно – установлены несколько большие (на 25–32 %) значения, чем в случае непрерывного распыла.

Таблица 3.12 – Удельный выход продуктов термического разложения и горения древесины при тушении водой и разных способах ее подачи в очаг [156]

Схема подачи воды	Выход CO, г/г	Выход CO ₂ , г/г	t_e , с	Плотность орошения, л/(м ² ·с)
Импульсная подача	0,205	0,221	180	7,96
Непрерывный распыл	0,153	0,150	250	11,06

Такая тенденция может быть связана с тем, что продолжительность интервала времени между импульсами меньше оптимальной или длительность импульса тушения больше необходимого. В частности, экспериментально установлено, что при длительности импульса распыла менее 30 с (10–15 с) генерируется недостаточное количество водяного тумана, происходит снижение скорости отвода тепла. В связи с этим во время перерыва между импульсами интенсивность горения увеличивалась, а не снижалась. Концентрации CO₂ и CO росли. При длительности импульса 30 с и задержкой между импульсами, равной 3 с подавление горение реализовывалось за 5–6 импульсов, однако при увеличении

задержки между импульсами до 5 с происходило увеличение длительности тушения по сравнению с непрерывным распылом. Можно сделать обоснованное заключение о том, что для снижения расхода жидкости на тушение, времени тушения, а также выбросов продуктов термического разложения и горения материала целесообразно учитывать схемы и способы подачи жидкости в очаг возгорания с учетом специфики процессов тепломассопереноса. Из таблицы 3.12 видно, что расход воды на тушение и длительность тушения для импульсного распыла в 1,4 раза меньше по сравнению с непрерывной подачей жидкости.

На рисунке 3.25*а,б* приведены тренды изменения концентраций CO и CO₂, образующихся при взаимодействии различных огнетушащих составов с горящими материалами. По результатам экспериментов установлено, что существенный вклад в диапазоны изменения концентраций газообразных продуктов термического разложения и горения материалов оказывает компонентный состав огнетушащей жидкости. В частности, установлены (рисунок 3.25) существенные отличия концентраций газов при распылении растворов, суспензий и эмульсий. Например, максимальные значения концентраций CO и CO₂ зарегистрированы при тушении модельных очагов из древесины суспензией бентонита и эмульсией пенообразователя. Наименьшие значения характерны процессу тушения древесины раствором бишофита. Это можно объяснить отличающейся спецификой взаимодействия огнетушащих составов со слоем материала. Суспензия бентонита при попадании на поверхность горючего материала остается на его поверхности, практически не проникая в глубинные слои. Таким образом внутри каркаса продолжается процесс термического разложения, концентрации CO при этом продолжают расти. При подаче эмульсии пенообразователя в очаг возгорания, наоборот, происходит ее растекание по поверхности материала и проникновение в слой навески за счет меньшего поверхностного натяжения данного состава. За счет этого свободная поверхность древесины практически полностью покрыта эмульсией пенообразователя. Таким образом выход большей части газообразных продуктов термического разложения происходит в начальный момент времени.

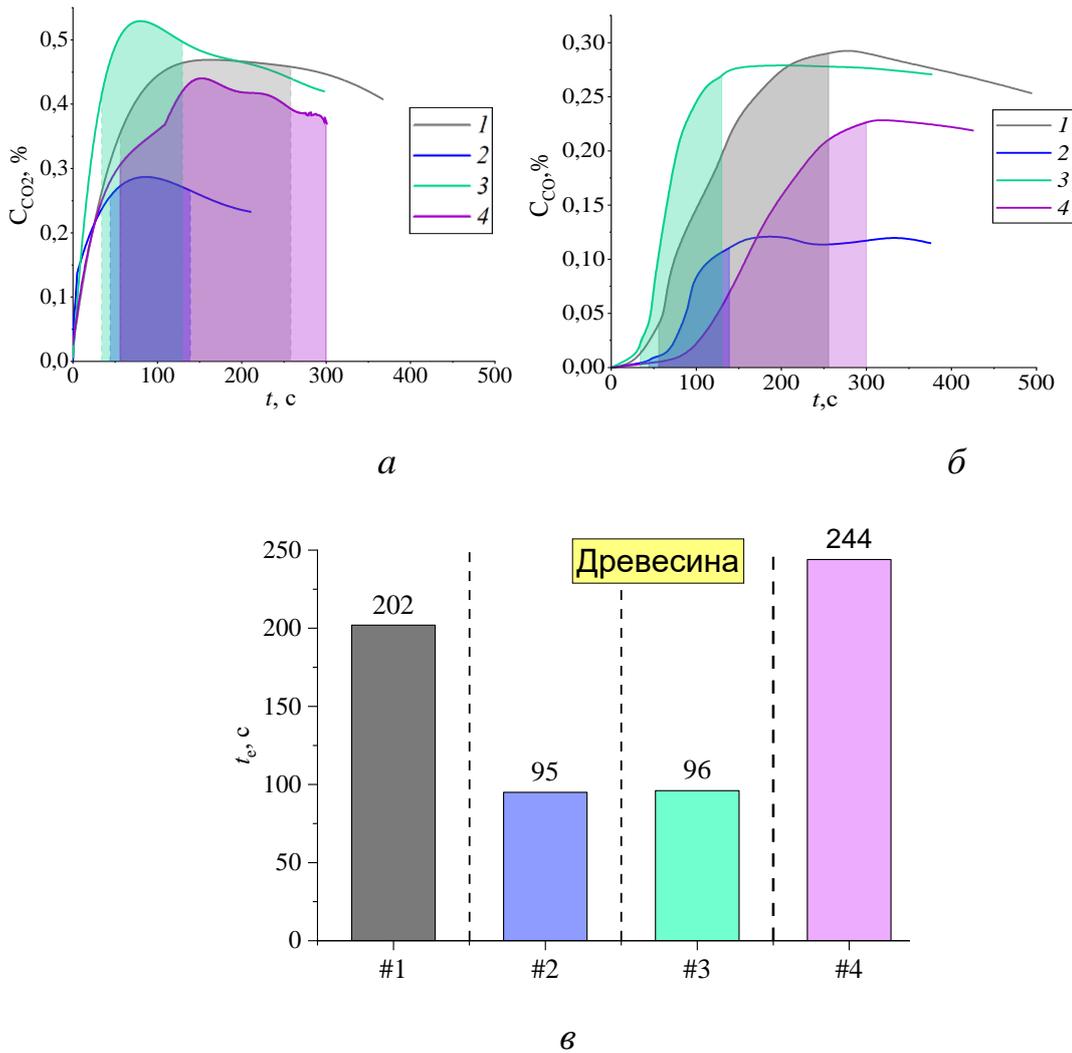


Рисунок 3.25 – Тренды CO₂ (а), СО (б), зарегистрированные при тушении модельных очагов из древесины различными огнетушащими составами; времена тушения модельных очагов из древесины различными огнетушащими составами (в) [156]: 1 – суспензия бентонита; 2 – раствор бишофита; 3 – эмульсия пенообразователя; 4 – вода

На рисунке 3.25в показано, что наименьшее время тушения соответствует эмульсии пенообразователя (#3) и раствору бишофита (#2) и составляет менее 100 с. Несмотря на меньшую плотность орошения данные составы по сравнению с водой (#4) и суспензией бентонита (#1) тушат очаг возгорания на 61% эффективнее (основываясь на временах тушения). В таблице 3.13 приведены значения удельного выхода (г/г) СО и СО₂, образующиеся при тушении горючего материала различными огнетушащими составами.

Таблица 3.13 – Удельный выход продуктов термического разложения и горения материала под воздействием огнетушащих составов [156]

Материал	Вода		Суспензия бентонита		Раствор бишофита		Эмульсия пенообразователя	
	СО, г/г	СО ₂ , г/г	СО, г/г	СО ₂ , г/г	СО, г/г	СО ₂ , г/г	СО, г/г	СО ₂ , г/г
Ветки	0,568	0,456	–	–	–	–	–	–
Древесина	0,153	0,150	0,582	0,551	0,057	0,045	0,109	0,105
Хвоя	0,169	0,258	–	–	–	–	–	–
Листва	0,181	0,149	–	–	–	–	–	–
Смесь	0,129	0,106	–	–	–	–	–	–

Установлено, что выход (г/г) СО и СО₂ при воздействии на очаг возгорания из древесины суспензией бентонита на 73 % выше, чем при тушении водой. Наименьшие значения удельного выхода оксида и диоксида углерода зарегистрированы при использовании раствора бишофита – на 63 % меньше, чем при тушении водой. При использовании пенообразователя можно сократить выход СО и СО₂ на 28 % по сравнению с водой.

3.4.4. Относительные показатели эффективности огнетушащих составов

Для повышения эффективности использования огнетушащих составов с точки зрения затраченных времени на тушение, объёма жидкости и численных значений концентраций газообразных продуктов термического разложения, проведено обобщение результатов экспериментов с применением коэффициентов эффективности огнетушащих составов. Для определения наиболее эффективного огнетушащего состава с учетом зарегистрированных параметров использовался метод весовых коэффициентов [164]. Выбиралось оптимальное (с точки зрения затрачиваемых ресурсов) значение в рамках каждого из регистрируемых параметров: время тушения, плотность орошения, показатель, характеризующий выход газообразных продуктов термического разложения и горения материала. Для

перечисленных параметров оптимальными считались минимальные значения из серии. Коэффициент эффективности рассчитывался как:

$$A_n = \sum w_j \cdot x_{ij}, \quad (3.21)$$

где w_j – весовой коэффициент каждого параметра, x_{ij} – нормализованное значение параметра. Сумма всех весовых коэффициентов составляла 1.

Существует несколько подходов к расчету коэффициента эффективности. Первый основан на использовании равных весовых коэффициентов для группы факторов. Такой подход позволяет оценить преимущества и недостатки исследуемых огнетушащих составов. Второй подход основан на использовании неравнозначных весовых коэффициентов. Такой подход позволяет оценить целесообразность применения того или иного огнетушащего состава для практических задач с точки зрения приоритета влияющего фактора.

В таблице 3.14 приведены полученные в экспериментальных исследованиях абсолютные значения критериев для различных огнетушащих составов. Для каждого критерия выбиралось оптимальное значение, после чего остальные значения для данного критерия нормировались относительно него.

Таблица 3.14 – Абсолютные значения критериев оценки эффективности огнетушащих составов [156]

Критерии	Вода	Суспензия бентонита	Раствор бишофита	Эмульсия пенообразователя
Время тушения, с	244	202	95	96
Выход CO, г/г	0,153	0,582	0,057	0,109
Выход CO ₂ , г/г	0,15	0,551	0,045	0,105
Плотность орошения, л/(м ² ·с)	10,8	3,6	4,6	3,3

Нормированные значения сведены в таблице 3.15. Расчет сделан для различных типов огнетушащих составов при варьировании весовых коэффициентов и приоритета применения огнетушащего состава (экологичность, экономическая (с точки зрения материальных и временных затрат на тушение))

эффективность). Расчет позволил оценить диапазон изменения коэффициента эффективности A_n для условий, когда приоритет ставится окружающей среде или экономии материальной базы на тушение возгораний.

Таблица 3.15 – Нормированные значения критериев оценки эффективности огнетушащих составов [156]

Критерии	Вода	Суспензия бентонита	Раствор бишофита	Эмульсия пенообразователя
Время тушения, с	0,39	0,47	1	0,99
Выход СО, г/г	0,37	0,098	1	0,52
Выход СО ₂ , г/г	0,3	0,082	1	0,43
Плотность орошения, л/(м ² ·с)	0,31	0,92	0,72	1

Далее приведен пример расчета [156].

1. Для равных весовых коэффициентов (Случай I) – сумма всех весовых коэффициентов равна 1. Каждому слагаемому уравнения (2) присвоено значение 0,25.

2. Случай II: приоритетом является обеспечение минимального выхода продуктов термического разложения материалов. Сумма всех весовых коэффициентов равна 1. Максимальный весовой коэффициент (0,5) присвоен экологическим показателям. Остальным слагаемым уравнения присваиваются равные весовые коэффициенты (0,17).

3. Случай III: главным приоритетом является снижение времени тушения возгораний (экономия материальной базы на тушение). Сумма всех весовых коэффициентов равна 1. Максимальный весовой коэффициент (0,5) присваивается показателю времени. Остальным слагаемым уравнения присваиваются равные весовые коэффициенты (0,17).

4. Случай IV: главным приоритетом является снижение расхода жидкости на тушение (экономия материальной базы на тушение). Сумма всех весовых коэффициентов равна 1. Максимальный весовой коэффициент (0,5) присваивается

показателю, характеризующему объёмы подачи огнетушащей жидкости. Остальным слагаемым уравнения присваиваются равные весовые коэффициенты (0,17).

На рисунке 3.26 приведены установленные значения коэффициента эффективности огнетушащих составов A_n при его расчете в рамках случаев, описанных выше.

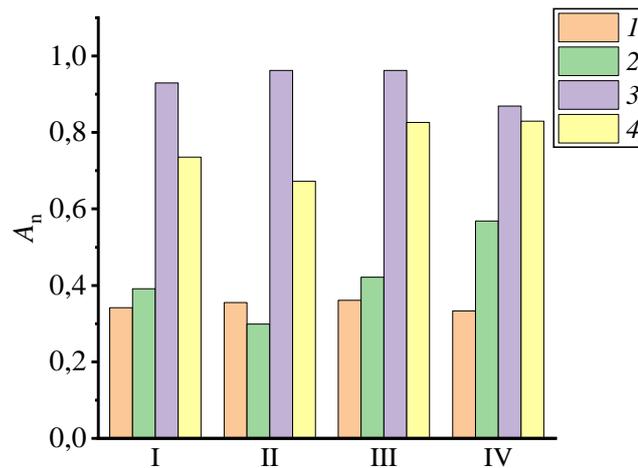


Рисунок 3.26 – Коэффициент относительной эффективности огнетушащих составов при варьировании весовых коэффициентов [156]: 1 – вода; 2 – суспензия бентонита; 3 – раствор бишофита; 4 – эмульсия пенообразователя

Варьирование весового коэффициента привело к изменению общего показателя A_n на 5–21 % (рисунок 3.26). Присвоение максимального весового коэффициента показателям времени тушения повысило A_n на 5–11 % для раствора бишофита и эмульсии пенообразователя по сравнению с остальными случаями. При установлении приоритета экологическим показателям (с точки зрения выхода газообразных продуктов) самый низкий показатель эффективности установлен для суспензии бентонита. Если приоритет установлен по расходу огнетушащего состава, максимальный коэффициент эффективности соответствует раствору бишофита и эмульсии пенообразователя, минимальный – для воды. Для воды и раствора бишофита существенной разницы при присвоении максимальных

весовых коэффициентов категориям экологических и экономических показателей не установлено.

Предложенный метод расчета показателя эффективности огнетушащих составов может применяться для оценки качества тушения той или иной жидкостью.

3.5. Практические рекомендации по использованию результатов исследований

Одной из основных задач систем пожаротушения зданий и помещений является достижение условий, при которых реализуется как можно более ранняя идентификация термического разложения материала и подача жидкости локально (в место интенсивного горения) для предотвращения заливания площадей, не охваченных пожаром. Полученные результаты в проведенных экспериментах [133, 145, 147] позволили обосновать, что своевременное обнаружение и локализация возгорания возможны за счет применения газовых сенсоров, по показателям которых можно будет определить тип горящего материала и, соответственно, место его расположения. Так, например, мебель в общественных зданиях выполняется из ДСП и ДВП и при регистрации газообразных продуктов термического разложения, характерных для данных материалов, форсуночные устройства систем распыления будут срабатывать непосредственно в месте расположения последних. В случае возгорания линолеума, являющегося самым распространенным напольным покрытием в административных зданиях, будет осуществляться срабатывание форсунок по площади, огораживающей данный участок. При появлении газов, характерных для горения тканевых штор, срабатывание форсунок и подача жидкости будет осуществляться в области окон. Такая реакция системы существенно снизит ущерб от заливания оборудования, короткого замыкания и потери данных.

На основе результатов проведенных исследований обосновано [133, 156], что по показателям газовых сенсоров (в частности, по концентрациям O_2 , CO и CO_2)

целесообразно помимо настройки параметров активации (запуска) системы тушения проводить также ее остановку. Так, рост концентрации кислорода, а также снижение углекислого газа и увеличение содержания СО свидетельствуют о снижении интенсивности пожара, окончании пламенного горения материала. Подача жидкости в таком случае может быть приостановлена (или в определённых условиях снижена интенсивность орошения), так как условия распространения горения и термической деструкции материала ограничены. Чрезмерное заливание помещения и оборудования, находящегося в нем, в таком случае не произойдет.

Полученные результаты являются базой при прогнозировании концентраций токсичных веществ, разработке мер безопасности и планировании эвакуации. Результаты обобщения экспериментальных данных с учетом времени роста и снижения концентраций компонентов из числа продуктов термического разложения и горения материалов представляют базу для проектирования эффективных путей эвакуации людей из помещений, зданий и сооружений различного назначения с изученными типичными материалами.

С использованием полученных результатов экспериментальных исследований [133, 145, 147, 156] разработана группа технических решений в области пожарной безопасности: (1) способ обнаружения возгорания в помещении и адаптивной локализации пожара [165]; (2) способ адаптивного тушения пожара в помещении [166]; (3) способ обеспечения видимости в задымленной среде, вызванной пожаром в помещении [167].

Способ обнаружения возгорания в помещении и адаптивной локализации пожара [165] заключается в постоянном мониторинге воздуха с помощью пожарных извещателей, определении по пришедшему сигналу места возгорания и включении на срабатывание оросителей, находящихся над зоной возгорания. Для осуществления способа обнаружения возгорания в помещении и адаптивной локализации пожара предлагается использовать систему, приведенную на рисунке 3.27.

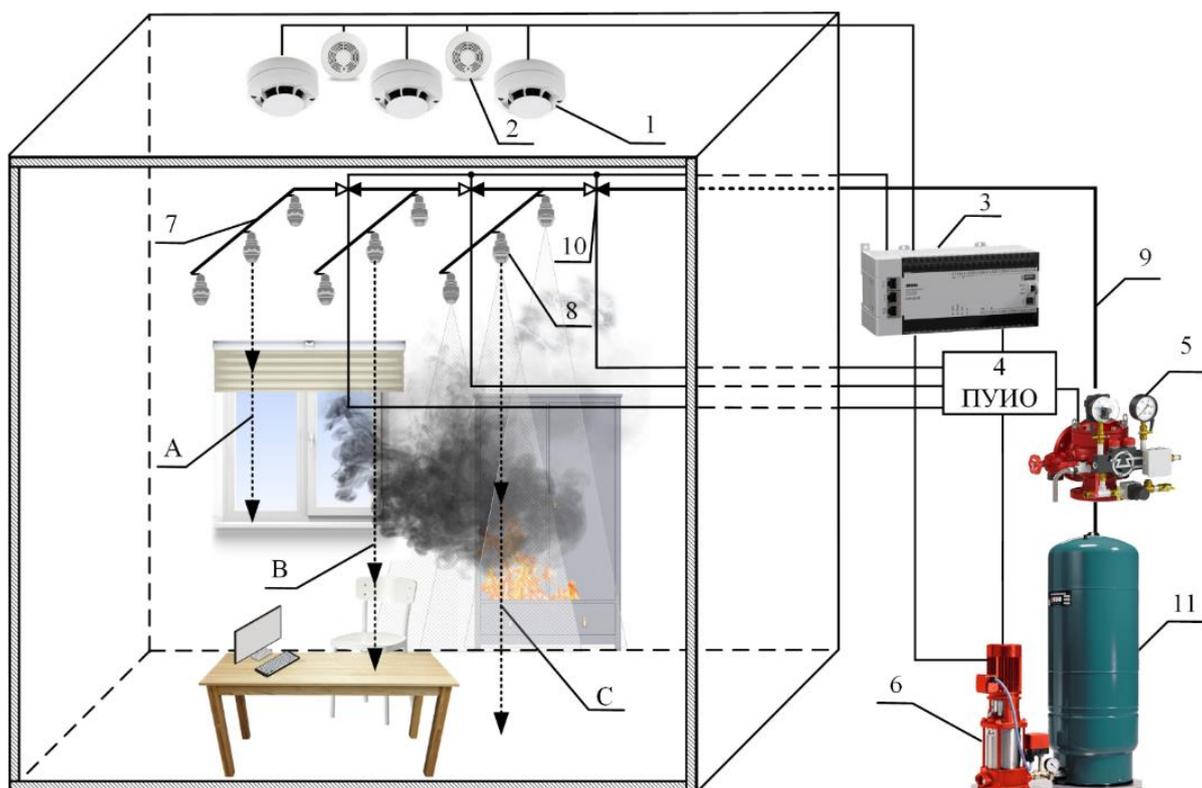


Рисунок 3.27 – Принципиальная схема установки для осуществления способа обнаружения возгорания в помещении и адаптивной локализации пожара и пример локального разделения помещения на зоны в зависимости от преобладающего в них потенциально горючего материала [165]: 1 – пожарные извещатели тепловые; 2 – пожарные извещатели газовые; 3 – устройство управления; 4 – прибор управления исполнительными органами; 5 – узел исполнительных органов; 6 – насосная установка; 7 – ряд форсуночных устройств; 8 – форсуночное устройство; 9 – трубопровод с водой; 10 – задвижка на трубопроводе с водой; 11 – бак с водой

В предложенном способе задают зоны срабатывания оросителей (А, В, С на рисунке 3.27) в зависимости от преобладающего в них потенциально горючего материала. Для каждой зоны задают генерируемые оросителями 8 плотности орошения горючих материалов для подавления их термического разложения. Плотность орошения очага возгорания для каждого типа горючего материала предварительно определяют по методике, описание которой приведено в п. 3.4.1. По пришедшему от пожарных извещателей сигналу определяют тип материала и

место его расположения, после чего активируют систему подачи воды с заданной для каждого материала плотностью орошения. По сравнению с существующими системами в области пожарной безопасности зданий и помещений обнаружение возгорания в помещении и его локализацию предложенным способом производят не по наличию продуктов сгорания в виде дыма, а по показателям газовых и комбинированных пожарных извещателей. Так как даже при частичной деструкции горючих материалов происходит выделение газообразных продуктов, и для каждого типа горючего материала комбинации значений концентраций газов (кислорода O_2 , монооксида углерода CO , водорода H_2 и диоксида углерода CO_2) отличаются, то это позволяет идентифицировать тип горючего материала и зону его нахождения в помещении. Адаптивную локализацию пожара обеспечивают использованием предложенных значений плотности орошения для каждого конкретного типа горючего материала.

Осуществление способа адаптивного тушения пожара в помещении [166] обосновано результатами экспериментальных исследований, полученных с использованием модельных очагов пожара класса А размерами до 300 см^2 . Эксперименты проводились по методикам, описание которых представлено в п. 3.3. и 3.4.1. Определены эффективные типы сенсоров, их комбинации, а также факторы, позволяющие достоверно на ранней стадии зарождения очага пожара идентифицировать его место расположения в помещении, размеры активной зоны, тип пиролизующегося материала, причину возгорания. Способ заключается в том, что пожарными извещателями осуществляют мониторинг защищаемого помещения на предмет появления дыма, пламени, образования токсичных газообразных продуктов, повышения температуры. При этом с использованием тепловизионной камеры, размещенной на потолке в углу помещения, контролируют температуру поверхности всех потенциально горючих материалов, находящихся в помещении. Камеру видеонаблюдения, которую размещают также на потолке помещения, используют для регистрации изменения во времени нормализованной интенсивности изображения очага пожара. Процесс подачи воды в очаг возгорания активируют при срабатывании

пожарных извещателей, а приостанавливают, когда температура поверхности очага пожара не превышает 473 К, а нормализованная интенсивность изображения очага пожара (рисунок 3.28) не превышает 0,4 (для древесины) при скорости её снижения не более $0,01 \text{ с}^{-1}$.

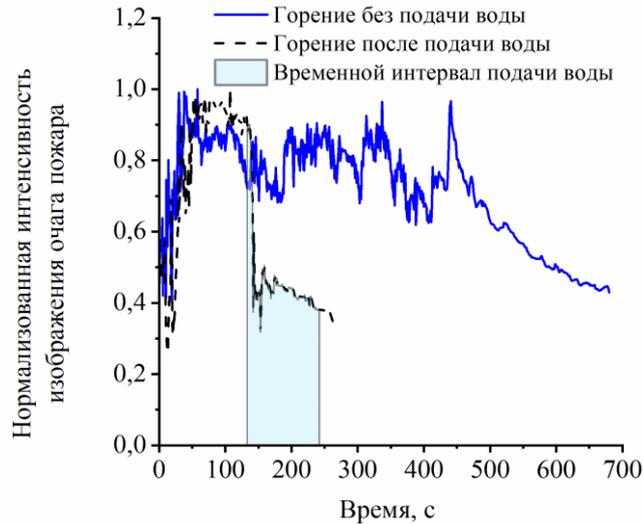


Рисунок 3.28 – Изменения во времени нормализованной интенсивности изображения области, в которой размещен модельный очаг пожара из древесины [166]

Способ обеспечения видимости в задымленной среде [167] заключается в использовании на путях эвакуации людей источников освещения, обеспечивающих максимально возможную видимость, а также осаждению дыма потоком распыленной жидкости через оросители, расположенные вдоль пути эвакуации людей. Выбор источника освещения проведен путем экспериментального определения коэффициента пропускания дыма на каждой длине волны излучения, как отношение конечной мощности светового потока к начальной, которую варьировали в диапазоне 600–1700 мкВт. Систематическая погрешность определения мощности светового потока – 40–50 мкВт. Установлено, что максимальному значению коэффициента пропускания дыма, образующегося при термическом разложении древесины и линолеума на теплоизолирующей основе, соответствует диапазон длин волн излучения 530–600 нм.

Основные преимущества применения предложенных технических решений [165–167] состоят в возможности: повышения эффективности тушения очага возгорания, снижения расхода огнетушащего состава, предотвращении заливания последним зон контролируемого помещения, не охваченных огнем, оптимизации одновременной реализации подавления возгораний и эвакуации людей, предотвращении распространения продуктов термического разложения и горения по зданиям и сооружениям.

Выводы по третьей главе

1. Установлены отличия концентраций газов при горении материалов при температурах, типичных для пожаров в зданиях и помещениях. Показано, что при температуре горения ($T_g=823$ К) древесно-стружечная плита выделяет минимальные концентрации CO_2 , CO, H_2 , CH_4 , SO_2 и H_2S . Горение древесины в таких условиях сопровождается выделением максимальных значений H_2 (0,77 %), SO_2 (17 ppm) и H_2S (35 ppm). Обоснована возможность идентификации термического разложения линолеума на тканевой основе по средним (относительно остальных исследуемых материалов) значениям концентраций CO_2 , CO и CH_4 . Показано, что отличительная особенность процесса горения ПВХ – минимальные значения концентраций CH_4 и H_2S . При повышении температуры внешней среды до $T_g=1173$ К максимальные концентрации CO_2 , CO, H_2 , CH_4 , SO_2 и H_2S зафиксированы при горении древесины. Особенность горения линолеума при таких температурах – максимум концентраций CO, H_2 и H_2S со средними значениями CO_2 и SO_2 . Минимальные значения CO_2 , CO, H_2 , CH_4 , SO_2 и H_2S соответствуют горению рулонных штор из пластика и полиэстера. Концентрации такого горючего газа, как метан, максимальны для древесины, линолеума и ДСП и минимальны для ПВХ.

2. С использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье показано, что наибольший выход CO и CO_2 происходит при термическом разложении древесины и линолеума. Установлено, что пиковое значение

поглощения СО для древесины составляет 0,3, линолеума – 0,42; пиковое значение поглощения СО₂ для древесины – 1,38, линолеума – 1,5. Минимальный выход СО зарегистрирован при термическом разложении линолеума на тканевой основе и древесноволокнистых плит. Материалы могут быть идентифицированы по показаниям датчиков оксида и монооксида углерода. Термическое разложение штор из пластика и полиэстера в отличие от остальных исследованных материалов сопровождается выходом ацетилена с полосой поглощения при длине волны 3250 см⁻¹. Дополнительные исследования, проведенные с использованием газоанализатора, позволили установить, что соотношение СО/СО₂ максимально для штор из пластика и полиэстера и ДВП (максимальное значение для штор достигает 3,5, для ДВП–4,25), в то время как данный показатель для остальных материалов имеет практически идентичный характер изменения. Термическое разложение штор из пластика и полиэстера и ДВП возможно детектировать по характеристикам совместного изменения концентраций углекислого и угарного газов. Помимо абсолютных значений концентраций дымовых газов, тип горючего материала может быть определен по временным показателям выхода продуктов термического разложения. В частности, с использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье установлено, что для штор выход СО₂, С₂Н₄, С₂Н₂ по сравнению с другими материалами регистрируется только на 24 секунде. В интервале времени 1–12 с регистрировался выход продуктов термического разложения с малым содержанием. Для остальных материалов выход данных соединений начинается уже с 12 секунды.

3. За счет применения нескольких газоаналитических комплексов установлены закономерности изменения состава газообразных продуктов термического разложения на всех стадиях существования (возникновения, развития и подавления) очага пожара. Показано, что концентрации СО и СО₂ отличаются на 35–52 % для исследованных материалов.

4. На основе анализа экспериментальных данных разработаны физическая и математическая модели тепломассопереноса с учетом фазовых превращений и химических реакций для прогнозирования диффузионного и

конвективного переноса продуктов термического разложения материалов в замкнутых помещениях. Полученные результаты численных исследований концентрации газообразных продуктов термического разложения и горения материалов на разном удалении относительно потенциального очага являются основой для проектирования систем пожарной безопасности зданий с учетом газоаналитических систем. Достоверность результатов моделирования обоснована при сопоставлении с данными предварительных проведенных экспериментов. Постановка опытов может быть изменена в зависимости от назначения помещений и типа материалов.

5. Сравнение систем непрерывной и импульсной подачи огнетушащих жидкостей в очаг возгорания показало, что при импульсном распыле выход оксида и диоксида углерода несколько больше (25–32%), чем в случае непрерывного распыла. Однако расход воды на тушение для импульсного распыла в 1,4 раз меньше. Большую роль играет компонентный состав огнетушащей жидкости.

6. Разработаны рекомендации по использованию полученных результатов в виде новых технических решений, заключающихся в возможности раннего обнаружения очага пожара и локализации термического разложения материала по совокупности показателей (концентрации газообразных продуктов термического разложения материалов, светимость пламени, тепловыделение, температура в зоне горения).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Размеры частиц материалов оказывают существенное влияние на скорость потери массы и образование летучих соединений в диапазоне температур 523–823 К. Различия размеров частиц и плотности материала обуславливают неодинаковую кинетику термодеструкции. По результатам экспериментальных исследований установлено, что плотность образца оказывает более существенное влияние на термокинетические характеристики, чем размеры частиц материала в ограниченном диапазоне.

2. Изучен качественный и количественный состав продуктов термического разложения строительных и отделочных материалов при варьировании температуры газовой среды, массы и типа материала, а также его огнезащитной обработки. Результаты экспериментов обосновывают возможность обнаружения пожара и идентификации очага горения по изменению химического состава воздуха, так как для каждого из материалов зарегистрирована отличительная особенность газового состава продуктов термического разложения.

3. Установлены отличия концентраций газов при термическом разложении и горении материалов при температурах, типичных для пожаров в зданиях и сооружениях. Обоснована возможность идентификации материала по скорости изменения во времени оксида углерода, являющегося основным токсичным газом. Показано, что значения СО при горении древесины и рулонных штор на 32–55 % выше по сравнению с остальными материалами.

4. С использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье показано, что наибольший выход СО и СО₂ происходит при термическом разложении древесины и линолеума. Зарегистрированы длительности выхода продуктов термического разложения строительных и отделочных материалов. Пиковые значения поглощения органических и неорганических соединений, образующихся в процессе термического разложения линолеума, достигаются лишь на 180 секунде, в то время как для остальных материалов пик приходится на 24 с. Отличительной особенностью термического разложения древесины и линолеума

являлось то, что выход продуктов термического разложения прекращался по истечении 300 с, в то время как для остальных материалов к данному интервалу времени выход продуктов горения еще сохранялся.

5. По результатам численного моделирования установлены характеристики процессов тепломассопереноса и термического разложения горючих материалов при варьировании ключевых параметров в диапазонах, характерных для помещений различного назначения. Установлены численные значения концентраций продуктов термического разложения и горения материалов на разном удалении относительно потенциального очага возгорания. Установлены зависимости времени задержки срабатывания газоаналитической системы по выставленным пороговым значениям от расстояния между сенсором и материалом. Проведенные расчеты позволили установить связь между размерами помещений и очага возгорания и диапазонами концентраций газообразных продуктов термического разложения строительных и отделочных материалов.

6. Выделены существенные отличия состава продуктов термического разложения и горения материалов при подаче в очаг возгорания растворов, суспензий и эмульсий. Показано, что выход CO и CO₂ при тушении древесины суспензией бентонита на 73 % больше, чем при тушении водой. Наименьший выход газообразных продуктов термического разложения материалов зарегистрирован при тушении очага возгорания из древесины раствором бишофита. В этом случае выход оксида и диоксида углерода на 63 % меньше, чем при использовании воды. Установлено, что при тушении эмульсией пенообразователя можно сократить выход CO и CO₂ на 28 % по сравнению с тушением очага возгорания водой.

7. Установленные значения относительных коэффициентов эффективности огнетушащих составов при локализации и подавлении горения материалов с учетом затраченных времен, расходов, антропогенных выбросов и предложенный математический аппарат по экстраполяции полученных данных важно использовать при обосновании целесообразности применения различных добавок к воде при локализации пожаров.

8. Разработаны рекомендации по использованию полученных результатов в виде группы технических решений в области пожарной безопасности. Запатентованы: способ обнаружения возгорания в помещении и адаптивной локализации пожара; способ адаптивного тушения пожара в помещении; способ обеспечения видимости в задымленной среде, вызванной пожаром в помещении.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДВП – Древесно-волоконистая плита;

ДСП – Древесно-стружечная плита;

ПВХ – Поливинилхлорид;

ТГ – Термогравиметрический анализ;

A^d – зольность, %;

A_n – коэффициент эффективности;

$C_{\text{возд}}$ – теплоемкость воздуха, Дж/(кг·К);

$C_{\text{пресс}}$ – теплоемкость спрессованного образца, Дж/(кг·К);

C^{daf} – доля углерода в материале, в пересчете на сухое беззольное состояние, %;

C_i – концентрация i -го компонента в газовой смеси;

$C_{\text{итv}}^{\text{avg}}$ – средняя объёмная концентрация газообразных продуктов термического разложения, %;

$C_{\text{it}}(t_i)$ – средняя концентрация компонента дымовых газов в момент времени i , %;

C_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);

CO^{avg} – среднее значение концентрации оксида углерода, мг/м³;

$\text{CO}_{\text{см}}$ – смертельная концентрация оксида углерода в помещении, мг/м³;

D_i – коэффициент диффузии, м²/с;

E – энергия активации термического разложения материала, Дж/моль;

E_{alc} – энергия активации реакции разложения целлюлозы, Дж/моль;

E_{alh} – энергия активации реакции разложения гемицеллюлозы, Дж/моль;

E_{all} – энергия активации реакции разложения лигнина, Дж/моль;

E_{a2i} – энергия активации химической реакции в газовой фазе, Дж/моль;

H^{daf} – доля водорода в материале, в пересчете на сухое беззольное состояние, %;

h – шаг по времени, с;

g_y – ускорение свободного падения, м/с²;

k – предэкспоненциальный множитель химической реакции, с⁻¹;

k_{1c} – предэкспоненциальный множитель реакции разложения целлюлозы, с⁻¹;

- k_{1h} – предэкспоненциальный множитель реакции разложения гемицеллюлозы, с^{-1} ;
 k_{1l} – предэкспоненциальный множитель реакции разложения лигнина, с^{-1} ;
 L_h – толщина образца, см;
 M – масса горючего материала в помещении, кг;
 m – масса образца, кг;
 m_0 – начальная масса материала, кг;
 m_r – остаточная масса образца, кг;
 N^{daf} – доля азота в материале, в пересчете на сухое беззольное состояние, %;
 O^{daf} – доля кислорода в материале, в пересчете на сухое беззольное состояние, %;
 Q_1 – тепловой эффект реакции термического разложения горючего материала, Дж/кг;
 Q_{2i} – тепловой эффект химической реакции, Дж/кг;
 $q_{\text{кр}}$ – критическая плотность теплового потока, $\text{Вт}/\text{м}^2$;
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 S_t^{d} – доля серы в материале, в пересчете на сухое беззольное состояние, %;
 t – время, с;
 t_e – время тушения, с;
 T – абсолютная температура, К;
 T_0 – температура газовой среды в начальный момент времени, К;
 T_g – температура газовой среды, К;
 T_i – температура, К;
 T_{max} – максимальная температура образца, К;
 T_s – максимальная температура поверхности горючего материала при его нагреве, К;
 V – объём помещения, м^3 ;
 V^{daf} – выход летучих в материалах, в пересчете на сухое беззольное состояние, %;
 W^{a} – влажность материала в воздушно-сухом состоянии, %;
 W_1 – массовая скорость реакции термического разложения горючего материала, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$;
 W_{2i} – массовая скорость химической реакции в газовой фазе, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$

w_j – весовой коэффициент;

x_{ij} – нормализованное значение параметра;

x, y – координаты декартовой системы, м;

Y_i – удельный выход газообразных продуктов, г/г;

α – температуропроводность, $\text{см}^2/\text{с}$;

β – коэффициент термического расширения, K^{-1} ;

λ_i – теплопроводность, $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{K}$;

λ_{ti} – истинная теплопроводность i -го компонента в составе вещества, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$;

u, v – составляющие скорости газовой смеси в проекции на оси x, y , $\text{м}/\text{с}$;

ρ – плотность образца, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\rho_{\text{возд}}$ – плотность воздуха при температуре определения теплофизических характеристик $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность материала, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\rho_{\text{насып}}$ – плотность образца в насыпном состоянии, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\rho_{\text{пресс}}$ – плотность спрессованного образца, $\text{кг}/\text{м}^3$;

ρ_i – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$;

ν_1 – коэффициент кинематической вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$;

φ_{O_2} – безразмерная массовая концентрация кислорода в газовой смеси;

φ_{1c} – относительная доля целлюлозы в горючем материале;

φ_{1h} – относительная доля гемицеллюлозы в горючем материале;

φ_{1l} – относительная доля лигнина в горючем материале;

ψ – функция тока, $\text{м}^2/\text{с}$;

ω – вектор вихря скорости, с^{-1} ;

ω_i – объемная доля i -го компонента в составе вещества;

$\omega_{\text{тф}}^{\text{пресс}}$ – объемная доля твердой фазы в спрессованном образце, %;

$\omega_{\text{тф}}^{\text{насып}}$ – объемная доля твердой фазы в насыпном образце, %

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tran P. Fire performance of polymer-based composites for maritime infrastructure / P. Tran, Q.T. Nguyen, K.T. Lau // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – Vol. 155. – P. 31–48.
2. Sorathia U. Flame retardant materials for maritime and naval applications / U. Sorathia, A.R. Horrocks, D. Price // *Advances in Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing. – 2008. – P. 527–572.
3. Jiang Y. Research of Flammability of Fireproof Materials in Ship Safety // Y. Jiang, D. Han, Z. Zhang / *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 230, 12016.
4. Araujo Lima G.P. Exploratory analysis of fire statistical data and prospective study applied to security and protection systems / G.P. Araujo Lima, J.D. Viana Barbosa, V.E. Beal, M.A. Moret, S. Gonçalves, B.A. Souza Machado, J.Z. Gerber, B.S. Lazarus // *International Journal of Disaster Risk Reduction*. – 2021. – Vol. 61, 102308.
5. Kodur V. Fire hazard in buildings: review, assessment and strategies for improving fire safety / V. Kodur, P. Kumar, M.M. Rafi // *PSU Research Review: An International Interdisciplinary Journal*. – 2020. – Vol. 4. – No. 1. – P. 1–23.
6. Brushlinsky N.N. World Fire Statistics / N.N. Brushlinsky, M. Ahrens, S.V. Sokolov // *Content of every year standard CTIF-Report*. – 2020. – 100 p.
7. Хасанов И.Р. Влияние противопожарных козырьков на распространение огня по фасадам зданий / И.Р. Хасанов, С.А. Зуев, А.С. Зуева, Р.М. Цыбисова // *Ройтмановские чтения. Сборник материалов 10-ой научно-практической конференции. Академия Государственной противопожарной службы МЧС России под редакцией Д.А. Самошина, Москва*. – 2022. – С. 29–32.
8. Хасанов И.Р. Обеспечение пожарной безопасности многофункциональных зданий / И.Р. Хасанов, М.В. Фомин, С.А. Зуев, С.Г. Панфилов // *Современные пожаробезопасные материалы и технологии. Сборник материалов IV международной научно-практической конференции, посвященной 30-й годовщине МЧС России. Иваново*. – 2020. – С. 287–290.

9. Lin Z. Numerical investigation on fire-extinguishing performance using pulsed water mist in open and confined spaces / Z. Lin, R. Bu, J. Zhao, Y. Zhou // *Case Studies in Thermal Engineering*. – 2019. – Vol. 13, 100402.
10. Li P. Image fire detection algorithms based on convolutional neural networks / P. Li, W. Zhao // *Case Studies in Thermal Engineering*. – 2020. – Vol. 19, 100625.
11. Park J.H. Dependable Fire Detection System with Multifunctional Artificial Intelligence Framework / J.H. Park, S. Lee, S. Yun, H. Kim, W.-T. Kim // *Sensors (Basel)*. – 2019. – Vol. 19. – No. 9, 2025.
12. MacLeod J. Reliability of fire (point) detection system in office buildings in Australia – A fault tree analysis / J. MacLeod, S. Tan, K. Moinuddin // *Fire Safety Journal*. – 2020. – Vol. 115, 103150.
13. Tannous W.K. The economic cost of unwanted automatic fire alarms / W.K. Tannous // *Fire Safety Journal*. – 2021. – Vol. 124, 103394.
14. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко // Издательство: Пожнаука. – 2004. – 713 с.
15. Конев Э.В. Физические основы горения растительных материалов / Э.В. Конев // Новосибирск. Наука. – 1977. – 240 с.
16. Валендик Э.Н. О полноте сгорания некоторых лесных горючих материалов / Э.Н. Валендик, Н.Ф. Гевель // *Проблемы лесной пирологии*. Красноярск: ИЛид СО АН СССР. – 1975. – С. 126–137.
17. Гришин А.М. Зажигание лесных горючих материалов потоком лучистой энергии / А.М. Гришин, В.П. Зима, В.Т. Кузнецов, А.И. Скорик // *Физика горения и взрыва*. – 2002. – Т. 38. – № 1. – С. 30–35.
18. Гончикжапов М.Б. Кинетика пиролиза лесных горючих материалов в инертной / окислительной среде при быстром и медленном темпах нагрева / М.Б. Гончикжапов, А.А. Палецкий, О.П. Коробейничев // *Сиббезопасность-спассиб*. – 2012. – № 1. – С. 38–44.

19. Барановский Н.В. Ландшафтное распараллеливание и прогноз лесной пожарной опасности / Н.В. Барановский // Сибирский журнал вычислительной математики. – 2007. – Т. 10. – № 2. – С. 147–158.

20. Zhang X. Experimental study on thermal hazard and facade flame characterization induced by uncontrollable combustion of indoor energy usage / X. Zhang, Z. Zhang, G. Su, F. Tang, A. Liu, H. Tao // Energy. – 2020. – Vol. 207, 118173.

21. Qin R. Structural performance and charring of loaded wood under fire / R. Qin, A. Zhou, C.L. Chow, D. Lau // Engineering Structures. – 2021. – Vol. 228, 111491.

22. Лобова С.Ф. Особенности применения полевого моделирования динамики пожара для подтверждения нераспространения пожара между различными объектами / С.Ф. Лобова, Н.В. Петрова, А.А. Тумановский, И.Р. Хасанов, А.В. Карпов // Актуальные проблемы пожарной безопасности. Материалы Международной XXXIV научно-практической конференции, посвященной 85-летию образования ФГБУ ВНИИПО МЧС России. Москва. –2022. – С. 481–488.

23. Зайченко А.Ю. Зависимость времени воспламенения торфа от условий зажигания при естественной конвекции окислителя / А.Ю. Зайченко, Д.Н. Подлесный, М.В. Салганская, М.В. Цветков, Е.А. Салганский, А.И. Малиновский // Горение и взрыв. – 2018. – Т. 11. – №3. – С. 74–78.

24. Копылов Н.П. Методология лабораторно-стендовых испытаний эффективности огнетушащих веществ при авиационном способе тушения лесных пожаров / Н.П. Копылов, П.А. Стрижак, С.Н. Копылов, А.Е. Кузнецов, Е.Ю. Сушкина // Материалы XXII Всероссийской научной конференции с международным участием «Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии». – 2021. – С. 19–22.

25. Хасанов И.Р. Требования по обеспечению пожарной безопасности зданий из деревянных конструкций / И.Р. Хасанов, С.А. Зуев, А.А. Абашкин, А.В. Голкин // Актуальные проблемы пожарной безопасности. Материалы Международной XXXIV научно-практической конференции, посвященной 85-летию образования ФГБУ ВНИИПО МЧС России. Москва. 2022. – С. 419–424.

26. Хасанов И.Р. Моделирование динамики пожара при производстве судебных нормативных пожарно-технических экспертиз / И.Р. Хасанов, С.Ф. Лобова, Н.В. Петрова, Т.Д. Теплякова // Пожарная безопасность. – 2020. – Т. 2. – № 99. – С. 47–54.

27. Жданова А.О. Экспериментальное определение необходимого и достаточного объема жидкости в заградительной полосе при тушении конденсированных горючих веществ / А.О. Жданова, Н.П. Копылов, С.С. Кропотова, Г.В. Кузнецов., П.А. Стрижак // Актуальные проблемы пожарной безопасности. Материалы XXXIII Международной научно-практической конференции, посвященной Году науки и технологий. Москва. – 2021. – С. 387–395.

28. Копылов Н.П. Корректировка высоты сброса с самолета огнетушащих веществ при тушении лесных пожаров / Н.П. Копылов, А.Е. Кузнецов, Е.Ю. Сушкина, В.И. Новикова, П.А. Стрижак // Актуальные проблемы пожарной безопасности. Материалы XXXII Международной научно-практической конференции. – 2020. – С. 368–373.

29. Purser D.A. Toxic Combustion Product Yields as a Function of Equivalence Ratio and Flame Retardants in Under-Ventilated Fires: Bench-Large-Scale Comparisons / D.A. Purser // Polymers (Basel). – 2016. – Vol. 8. – No. 9. – P. 330.

30. Barboni T. Aerosols and carbonaceous and nitrogenous compounds emitted during the combustion of dead shrubs according to twigs' diameter and combustion phases / T. Barboni, L. Leonelli, P.-A. Santoni, V. Tihay-Felicelli // Fire Safety Journal. – 2020. – Vol. 113, 102988.

31. Копылов Н.П. Методика изучения состава продуктов горения различных материалов / Н.П. Копылов, Е.Ю. Сушкина, В.И. Новикова, В.В. Яшин // Пожарная безопасность. – 2021. – Т. 4. – № 105. – С. 17–24.

32. Lai C. Influence of fire ignition locations on the actuation of smoke detectors and wet-type sprinklers in a furnished office / C. Lai, K.-J. Chen, C.-J. Chen, C.-T. Tzeng, T.-H. Lin // Building and Environment. – 2010. – Vol. 45. – P. 1448–1457.

33. Xu L. Numerical simulation on the influence of low air pressure upon smoke spread and fire alarm process / L. Xu, W. Zheng // *Case Studies in Thermal Engineering*. – 2021. – Vol. 26, 101004.
34. Yu C. A Real-time Video Fire Flame and Smoke Detection Algorithm / C. Yu, Z. Mei, X. Zhang // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 62. – P. 891–898.
35. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
36. Lowden L.A. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction / L.A. Lowden, T.R. Hull // *Fire Science Reviews*. – 2013. – Vol. 2, 4.
37. Woolley W.D. Smoke and toxicity hazards of plastics in fires / W.D. Woolley, M.M. Raftery // *Journal of Hazardous Materials*. – 1975. – Vol. 1. – P. 215–222.
38. Attia N.F. Synthesis of smart coating for furniture textile and their flammability and hydrophobic properties / N.F. Attia, M. Mousa // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – Vol. 110. – P. 204–209.
39. Bartlett A.I. A Review of Factors Affecting the Burning Behaviour of Wood for Application to Tall Timber Construction / A.I. Bartlett., R.M. Hadden, L.A. Bisby // *Fire Technology*. – 2019. – Vol. 55. – P. 1–49.
40. КАСЫМОВ Д.П. О вертикальном горении некоторых строительных материалов / Д.П. Касымов, М.В. Агафонцев, А.А. Герасимова, В.В. Перминов, В.В. Рейно, Е. Голубничий, Е.Л. Лобода // *Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии. Материалы XXII Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения академика Н.Н. Яненко. Томск.* – 2021. – С. 70–72.
41. Setchkin N.P. A Method and Apparatus for Determining the Ignition Characteristics of Plastics / N.P. Setchkin // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1934. – Vol. 43. – P. 591–608.
42. ГОСТ 30244–94. Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть, Стандартиформ. – 1996.

43. BS EN ISO 11925-2. Reaction to fire tests. Ignitability of products subjected to direct impingement of flame. Part 2: Single-flame source test, British Standards Institution. – 2020.
44. ГОСТ 30402-96. Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость, Стандартиформ. – 1996.
45. ГОСТ Р 51032–97. Материалы строительные. Метод испытания на распространение пламени, Стандартиформ. – 1997.
46. BS EN 13501-1:2018. Fire classification of construction products and building elements. Classification using data from reaction to fire tests, British Standards Institution. – 2018.
47. ГОСТ 12.1.044–89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, Стандартиформ. – 1991.
48. EN ISO 9239-1. Reaction to fire tests for floorings – Part 1: Determination of the burning behaviour using a radiant heat source, British Standards Institution. – 2010.
49. Fateh T. Multi-scale experimental investigations of the thermal degradation of pine needles / T. Fateh, F. Richard, J. Zaida, T. Rogaume, P. Joseph // Fire and Materials. – 2016. – Vol. 41. – No. 6. – P. 654–674.
50. Lamorlette A. A dimensional analysis of forest fuel layer ignition model: Application to the ignition of pine needle litters / A. Lamorlette, M. E. Houssami, J.C. Thomas, A. Simeoni, D. Morvan // Journal of Fire Sciences. – 2015. – Vol. 33. – P. 320–335.
51. McAllister S. Piloted ignition of live forest fuels / S. McAllister, I. Grenfell, A. Hadlow, W.M. Jolly, M. Finney, J. Cohen // Fire Safety Journal. – 2012.– Vol. 51. – P. 133–142.
52. Гришин А.М. Сравнительный анализ термокинетических постоянных сушки и пиролиза лесных горючих материалов / А.М. Гришин, С.П. Синицын, И.В. Акимова // Физика горения и взрыва. – 1991. – № 6. – С.17–24.
53. Курбатский Н. П. Вопросы лесной пирологии / Н. П. Курбатский, Э. В. Конев // Акад. наук СССР, Сибирское отделение, Институт леса и древесины им. В. Н. Сукачева, Красноярск. – 1972. – 274 с.

54. Доррер Г. А. Математические модели динамики лесных пожаров / Г. А. Доррер // М.: Лесная промышленность. – 1979. – 161 с.
55. Барановский Н.В. Прогноз возникновения лесных пожаров и их экологических последствий / Н. В. Барановский, Г. В. Кузнецов // Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2009. – 301 с.
56. Иванов В. А. Лесные горючие материалы и пожароопасность насаждений Сибири: справочник учебный / В. А. Иванов, Г. А. Москальченко, Н. А. Коршунов // СибГУ им. М. Ф. Решетнева. Красноярск. – 2017. – 100 с.
57. Копылов Н.П. Изучение кинетики термической и термоокислительной деструкции обработанной антипиренами и необработанной древесины / Н.П. Копылов, А.Е. Кузнецов, Е.Ю. Сушкина, В.В. Яшин // Пожарная безопасность. – 2020. – Т. 3. – № 100. – С. 24–29.
58. Гришин А.М. Математические модели лесных пожаров / А.М. Гришин // Томск: Издательство Томского университета. – 1981. – 277 с.
59. Yu. Tsapko. Determination of thermal and physical characteristics of dead pine wood thermal insulation products / Yu. Tsapko, D. Zavialov, O. Bondarenko, N. Marchenco, S. Mazurchuk, O. Horbachova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – Vol. 4. – No. 10. – P. 37–43.
60. Barboni T. Influence of particle size on the heat release rate and smoke opacity during the burning of dead Cistus leaves and twigs / T. Barboni, L. Leonelli, P. Santoni, V. Tihay-Felicelli // Journal of Fire Sciences. – 2017. – Vol. 35. – No. 4. – 259–283.
61. Marino E. Fuel bulk density and fuel moisture content effects on fire rate of spread: a comparison between FIRETEC model predictions and experimental results in shrub fuels / E. Marino, J.-L. Dupuy, F. Pimont, M. Guijarro, C. Hernando, R. Linn // Journal of Fire Sciences. – 2012. – Vol. 30. – No. 4. – P. 277–299.
62. White R.H. Testing and classification of individual plants for fire behaviour: plant selection for the wildland–urban interface / R.H. White, W.C. Zipperer // International Journal of Wildland Fire. – 2010. – Vol. 19. – No. 2. – 213–227.

63. Vaivare A. Assessment of the Thermo-physical Properties of Leaves / A. Vaivare, I. Muizniece, D. Blumberga, M. Pranskevicius, O. Glazkova // *Energy Procedia*. – 2016. – Vol. 95. – P. 551–558.
64. Byram G.M. Thermal properties of forest fuels. Interim Technical Report AFSWP - 404. Division of Fire Research / G.M. Byram, W.L. Fons // Forest Service, U.S. Department of Agriculture. –1952. – 34 p.
65. Sandberg D.V. A surface fuel classification for estimating fire effects / D.V. Sandberg, R.D. Ottmar, G.H. Cushon // *International Journal of Wildland Fire*. – 2001. – Vol. 10. – No. 4. – P. 381–387.
66. Mason P.E. Comparative Study of the Thermal Conductivity of Solid Biomass Fuels / P.E. Mason, L.I. Darvell, J.M. Jones, A. Williams // *Energy Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – P. 2158–2163.
67. Bartoli P. Determination of the main parameters influencing forest fuel combustion dynamics / P. Bartoli, A. Simeoni, H. Biteau, J. L. Torero, P. A. Santoni // *Fire Safety Journal*. – 2011. – Vol. 46. – No. 1–2. – P. 27–33.
68. Fuentes A. Experimental study of the burning rate of small-scale forest fuel layers / A. Fuentes, J. L. Consalvi // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2013. – Vol. 74. – P. 119–125.
69. Korobeinichev O.P. Combustion Chemistry and Decomposition Kinetics of Forest Fuels / O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, M.B. Gonchikzhapov, I.K. Shundrina, H. Chen, N. Liu // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 62. – P. 182–193.
70. Benkorichi S. Investigation of thermal degradation of pine needles using multi-step reaction mechanisms / S. Benkorichi, T. Fateh, F. Richard, J.-L. Consalvi, A. Nadjai // *Fire Safety Journal*. – 2017. – Vol. 91. – P. 811–819.
71. Cancellieri D. WinGPYRO: A software platform for kinetic study of forest fuels / D. Cancellieri, E. Innocenti, V. Leroy-Cancellieri // *Fire Safety Journal*. – 2013. – Vol. 58. – P. 103–111.
72. Hasalova L. Practical observations on the use of Shuffled Complex Evolution (SCE) algorithm for kinetic parameters estimation in pyrolysis modeling / L. Hasalova, J. Ira, M. Jahoda // *Fire Safety Journal*. – 2016. – Vol. 80. – P. 71–82.

73. Amini E. Pyrolysis kinetics of live and dead wildland vegetation from the Southern United States / E. Amini, M.-S. Safdari, D.R. Weise, T.H. Fletcher // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2019. – Vol. 142, 104613.
74. Tao J.-J. Reality in the Kinetic Modelling of Pyrolysis of Plant Fuels / J.-J. Tao, H.-H. Wang, S. Chen, F. Zhu // *Energy Procedia*. – 2017. – Vol. 107. – P. 85–93.
75. Onsree T. Pyrolysis behavior and kinetics of corn residue pellets and eucalyptus wood chips in a macro thermogravimetric analyzer / T. Onsree, N. Tippayawong, A. Zheng, H. Li // *Case Studies in Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 12. – P. 546–556.
76. Moghtaderi B. An integral Model for the Transient Pyrolysis of Solid Materials / B.Moghtaderi, V. Novozhilov, D. Fletcher // *Fire and Materials*. – 1997. – Vol. 21. – P. 7–16.
77. Leroy V. Kinetic study of forest fuels by TGA: Model-free kinetic approach for the prediction of phenomena / V. Leroy, D. Cancellieri, E. Leoni, J.-L. Rossi // *Thermochimica Acta*. – 2010. – Vol. 497. – No. 1-2. – P. 1–6.
78. Blasi C.D. Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis / C. D. Blasi // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2008. – Vol. 34. – No. 7. – P. 47–90.
79. Babu B.V. Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle / B.V. Babu, A.S. Chaurasia // *Chemical Engineering Science*. – 2004. – Vol. 59. – No. 10. – P. 1999–2012.
80. Niu H. Effect of Particle Size on Pyrolysis Kinetics of Forest Fuels in Nitrogen / H. Niu, N. Liu // *Fire Safety Science*. – 2014. – Vol. 11. – P. 1393–1405.
81. Mroz K. Material Solutions for Passive Fire Protection of Buildings and Structures and Their Performances Testing // K. Mroz, I. Hager, K. Korniejenko // *Procedia Engineering*. – 2016. – Vol. 151. – P. 284–291.
82. Nmira F. A numerical study of water mist mitigation of tunnel fires / F. Nmira, J.L. Consalvi, A. Kaiss, A.C. Fernandez-Pello, B. Porterie // *Fire Safety Journal*. – 2009. – Vol. 44. – P. 198–211.
83. Mehaddi R. Use of a water mist for smoke confinement and radiation shielding in case of fire during tunnel construction / R. Mehaddi, A. Collin, P. Boulet, Z. Acem, J.

Telassamou, S. Becker, F. Demeurie, J.-Y. Morel // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2020. – Vol. 148, 106156.

84. Ingason H. Large scale tunnel fire tests with different types of large droplet fixed fire fighting systems / H. Ingason, Y.Z. Li // *Fire Safety Journal*. – 2019. – Vol. 107. – P. 29–43.

85. Рыжов А.М. Применение полевого метода математического моделирования пожаров в помещениях: Методические рекомендации / А.М. Рыжов, И.Р. Хасанов, А.В. Карпов, А.В. Волков, В.В. Лицкевич, А.А. Дектерев // М.: ВНИИПО. – 2003. – 35 с.

86. Qiu X. Development of an early warning fire detection system based on a laser spectroscopic carbon monoxide sensor using a 32-bit system-on-chip / X. Qiu, Y. Wei, N. Li, A. Guo, E. Zhang, C. Li, Y. Peng, J. Wei, Z. Zang // *Infrared Physics and Technology*. – 2019. – Vol. 96. – P. 44–51.

87. Li Y.Z. Influence of fire suppression on combustion products in tunnel fires / Y.Z. Li, H. Ingason // *Fire Safety Journal*. – 2018. – Vol. 97. – P. 96–110.

88. Zhou Z. Experimental analysis of low air pressure influences on fire plumes / Z. Zhou, Y. Wei, H. Li, R. Yuen, W. Jian // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2014. – Vol. 70. – P. 578–585.

89. Mitrenga P. Observation of Fire Characteristics of Selected Covering Materials Used in Upholstered Seats / P. Mitrenga, L.M. Osvaldova, I. Markova // *Transportation Research Procedia*. – 2021. – Vol. 55. – P. 1775–1782.

90. Hao H. Effect of heat flux on combustion of different wood species / H. Hao, C.L. Chow, D. Lau // *Fuel*. – 2020. – Vol. 278, 118325.

91. Diab M.T. The behaviour of wood crib fires under free burning and fire whirl conditions / M.T. Diab, J.B. Haelssig, M.J. Pegg // *Fire Safety Journal*. – 2020. – Vol. 112, 102941.

92. Fateh T. Kinetic and mechanism of the thermal degradation of a plywood by using thermogravimetry and Fourier-transformed infrared spectroscopy analysis in nitrogen and air atmosphere / T. Fateh, T. Rogaume, J. Luche, F. Richard, F. Jabouille // *Fire Safety Journal*. – 2013. – Vol. 58. – P. 25–37.

93. Fateh T. Characterization of the burning behavior and gaseous emissions of pine needles in a cone calorimeter – FTIR apparatus / T. Fateh, F. Richard, B. Batiot, T. Rogaume, J. Luche, J. Zaida // *Fire Safety Journal*. – 2016. – Vol. 82. – P. 91–100.
94. Barboni T. Study of the burning of *Pteridium aquilinum* L. and risk for the personnel involved: Thermal properties and chemical risk / T. Barboni, L. Leonelli, P.-A. Santoni, V. Tihay-Felicelli // *Fire Safety Journal*. – 2019. – Vol. 110, 102904.
95. Ostman B. Fire safety engineering in timber buildings / B. Ostman, D. Brandon, H. Frantzich // *Fire Safety Journal*. – 2017 – Vol. 91. – P. 11–20.
96. Noaki M. Heat release rate of wooden cribs with water application for fire suppression / M. Noaki, M.A. Delichatsios, J. Yamaguchi, Y. Ohmiya // *Fire Safety Journal*. – 2018. – Vol. 95. – P. 170–179.
97. Зайченко А.Ю. Зажигание и горение торфа различной проницаемости при естественной конвекции воздуха / А.Ю. Зайченко, Д.Н. Подлесный, М.В. Салганская, М.В. Цветков, Е.А. Салганский // *Химическая физика*. – 2021. – Т. 40. – № 8. – С. 3–9.
98. Zhou Y. Assessment of a clean and efficient fire-extinguishing technique: Continuous and cycling discharge water mist system / Y. Zhou, R. Bu, J. Gong, X. Zhang, C. Fan, X. Wang // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 182. – P. 682–693.
99. Gorska C. Fire dynamics in mass timber compartments / C. Gorska, J.P. Hidalgo, J.L. Torero // *Fire Safety Journal*. – 2021. – Vol. 120, 103098.
100. Bu F. Intelligent and vision-based fire detection systems: A survey / F. Bu, M.S. Gharajeh // *Image and Vision Computing*. – 2019. – Vol. 91, 103803.
101. Wu H. An intelligent fire detection approach through cameras based on computer vision methods / H. Wu, D. Wu, J. Zhao // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2019. – Vol. 127. – P. 245–256.
102. Hagen B.C. From smoldering to flaming fire: Different modes of transition / B.C. Hagen, A.K. Meyer // *Fire Safety Journal*. – 2021. – Vol. 121, 103292.
103. Wang H. Experimental study on thermal effect and gas release laws of coal-polyurethane cooperative spontaneous combustion / H. Wang, Y. Tian, J. Li, X. Chen // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11, 1994.

104. Zhdanova A.O. Suppression of forest fuel thermolysis by water mist / A.O. Zhdanova, R.S. Volkov, I.S. Voytkov, K.Y. Osipov, G. V. Kuznetsov // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2018. – Vol. 126. – P. 703–714.

105. Gupta M. Experimental evaluation of fire suppression characteristics of twin fluid water mist system / M. Gupta, R. Rajora, S. Sahai, R. Shankar, A. Ray, S.R. Kale // *Fire Safety Journal*. – 2012. – Vol. 54. – P. 130–142.

106. Хмелев В.Н. Обеспечение производительности и дисперсных характеристик аэрозоля при ультразвуковом распылении / В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, Р.Н. Голых, В.А. Нестеров, Р.С. Доровских, А.В. Шалунова // *Инженерно-физический журнал*. – 2017. – Т. 90. – №. 4. – С. 876–889.

107. Yao S. Effect of viscosities on structure and instability of sprays from a swirl atomizer / S. Yao, J. Zhang, T. Fang // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2012. – Vol. 39. P. 158–166.

108. Parker W.J. A Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity / W.J. Parker, R.J. Jenkins // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – Vol. 32. – P. 1679–1684.

109. Kuznetsov G.V. Influence of forest fuel structure on thermophysical characteristics / G.V. Kuznetsov, S.S. Kropotova, A.G. Islamova, D.S. Romanov // *Powder Technology*. – 2020. – Vol. 366. – P. 832–839.

110. Юдин В. А. Измерение температуропроводности с помощью прибора LFA 427 / В.А. Юдин, Н.Е. Фомин, М.А. Окин // *Инновационное образование*. – 2013. – № 4. – С. 147–152.

111. Cancellieri D. New experimental diagnostics in combustion of forest fuels: Microscale appreciation for a macroscale approach / D. Cancellieri, V. Leroy-Cancellieri, X. Silvani, F. Morandini // *Natural Hazards and Earth System Sciences*. – 2018. – Vol. 18. – No. 7. – P. 1957–1968.

112. Jaroenkhasemmesuk C. Thermal degradation kinetics of sawdust under intermediate heating rates / C. Jaroenkhasemmesuk, N. Tippayawong // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – Vol. 103. – P. 170–176.

113. Гришин А.М. Математическое моделирование лесных пожаров и новые способы борьбы с ними / А.М. Гришин // Новосибирск.: Наука. – 1992. – 404 с.
114. Sobol V. R. Thermal properties of the forest soil cover material at a characteristic moisture content / V. R. Sobol, P. N. Goman, I. V. Dedyulya, A. G. Brovka, O. N. Mazurenko // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2011. – Vol. 84. – No. 5. – P. 1079–1087.
115. Muizniece I. Thermal Conductivity of Freely Patterned Pine and Spruce Needles / I. Muizniece, D. Lauka, D. Blumberga // Energy Procedia. – 2015. – Vol. 72. – P. 256–262.
116. Cezairliyan A. Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods: Volume 2 Recommended Measurement Techniques and Practices / A. Cezairliyan, K.D. Maglic, V.E. Peletsky // Springer US. – 2012. – 456 p.
117. Maxwell J.C. A Treatise on Electricity and Magnetism / J.C. Maxwell // 3rd edn, Ch.9. Dover Inc., New York, NY. – 1954. – 500 p.
118. Zhdanova A.O. Thermophysical and Thermokinetic Characteristics of Forest Combustible Materials / A.O. Zhdanova, S.S. Kropotova, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2019. – Vol. 92 – No. 5. – P. 1355–1363.
119. Progelhof R.C. Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: A review / R.C. Progelhof, J.L. Throne, R.R. Ruetsch // Polymer Engineering and Science. – 1976. – Vol. 16. – P. 615–625.
120. Glushkov D.O. Calculation of the characteristics of the ignition of a metallized composite propellant using various methods for describing its thermophysical properties / D.O. Glushkov, G. V.Kuznetsov, P.A. Strizhak // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – Vol. 11. – No. 1. – P. 133–139.
121. Марьяндышев П.А. Экспериментальное исследование процесса термической подготовки и воспламенения биотоплива / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, Н.В. Шкаева, В.К. Любов // Международный журнал экспериментального образования. – 2013. – Vol. 11. – P. 71–76

122. Dimitrakopoulos A. A statistical classification of Mediterranean species based on their flammability components / A. Dimitrakopoulos // *International Journal of Wildland Fire*. – 2001. – Vol. 10. – P. 113–118.

123. Nunez-Regueira L. Design of risk index maps as a tool to prevent forest fires in the northern coast of Galicia (N.W. Spain) / L. Nunez-Regueira, J.A.R. Anon, J.P. Castineiras // *Bioresource Technology*. – 1999. – Vol. 69. – P. 23–33.

124. Kuznetsov G.V. The influence of particle size and density of pelleted samples of forest fuel on thermokinetic characteristics of pyrolysis and oxidation / G.V. Kuznetsov, S.S. Kropotova, A.G. Islamova, S.Y. Lyrshchikov // *Thermal Science*. – 2021. – Vol. 25 – No. 6, Part B. – P. 1–12.

125. Бухаркина Т.В. Основы построения кинетических моделей: учебное пособие / Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 1999. – 48 с.

126. Sis H. Evaluation of combustion characteristics of different size elbistan lignite by using TG/DTG and DTA / H. Sis // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2006. – Vol. 88. – No. 3. – P. 863–870.

127. Woo P.J. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method / J.W. Park, S.C. Oh, H.P. Lee, H.T. Kim, K.O. Yoo // *Polymer Degradation and Stability*. – 2000. – Vol. 67. – No. 3. – P. 535–540.

128. Chouchene A. Thermal Degradation of Olive Solid Waste: Influence of Particle Size and Oxygen Concentration / A. Chouchene, M. Jeguirim, B. Khiari F. Zagrouba, G. Trouve // *Resources Conservation and Recycling*. – 2010. – Vol. 54. – No. 5. – P. 271–277.

129. Garcia-Castillo E. Analysis of the fire resistance of timber jack arch flooring systems used in historical buildings / E. Garcia-Castillo, I. Paya-Zaforteza, A. Hospitaler // *Engineering Structures*. – 2021. – Vol. 243, 112679.

130. Dzolev I. Survey based fire load assessment and impact analysis of fire load increment on fire development in contemporary dwellings / I. Dzolev, M. Laban, S. Draganic // *Safety Science*. – 2021. – Vol. 135, 105094.

131. Gernay T. Recommendations for performance-based fire design of composite steel buildings using computational analysis / T. Gernay, N.E. Khorasani // *Journal of Constructional Steel Research*. – 2020. – Vol. 166, 105906.
132. Horova K. Temperature heterogeneity during travelling fire on experimental building / K. Horova, T. Jana, F. Wald // *Advances in Engineering Software*. – 2013. – Vol. 62. – P. 119–130.
133. Kropotova S.S. Identifying products of pyrolysis and combustion of materials at incipient stages of fires / S.S. Kropotova, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Fire Safety Journal*. – 2022. – Vol. 132. – P. 1–22.
134. Dorokhov V.V. Composition of a gas and ash mixture formed during the pyrolysis and combustion of coal-water slurries containing petrochemicals / V.V. Dorokhov, G.V. Kuznetsov, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak // *Environmental Pollution*. – 2021. – Vol. 285, 117390.
135. Li Y.Z. Parametric study of design fires for tunnels with water-based fire suppression systems / Y.Z. Li, H. Ingason // *Fire Safety Journal*. – 2021. – Vol. 120, 103107.
136. Ruzickova J. The possibilities to identify combusted fuel based on an analysis of ash from local heating / J. Ruzickova, H. Raclavska, M. Kucbel, K. Raclavsky, M. Safar, B. Svedova // *Journal of Environmental Management*. – 2018. – Vol. 219. – P. 269–276.
137. Grant G. Fire suppression by water sprays / G. Grant, J. Brenton, D. Drysdale // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2000. – Vol. 26. – P. 79–130.
138. Stec A. Fire Toxicity Assessment: Comparison of Asphyxiant Yields from Laboratory and Large Scale Flaming Fires / A. Stec, R. Hull, D. Purser, J. Purser // *Proceedings of the Fire Safety Science*. – 2014. – Vol. 11. – P. 404–418.
139. Arvidson M. Large-Scale Water Spray and Water Mist Fire Suppression System Tests for the Protection of Ro–Ro Cargo Decks on Ships / M. Arvidson // *Fire Technology*. – 2014. – Vol. 50. – P. 589–610.
140. Yimin L. Preliminary Burning Tests on PVC Fires with Water Mist / L. Yimin, B. Yao, J. Qin // *Polymer Testing*. – 2005. – Vol. 24. – P. 583–587.

141. Соколик Г.А. Алгоритм расчета массы материалов, при которой в случае их возгорания образуются смертельные концентрации токсичных газов / Г.А. Соколик, С.Л. Лейнова, С.Ф. Свирщевский, С.Я. Рубинчик, Д.И. Клевченя // *Пожарная и аварийная безопасность*. – 2018. – P. 400–403.

142. Moreno A.I. Pyrolysis of Furniture Wood Waste: Decomposition and Gases Evolved / Moreno A.I., R. Font // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2015. – Vol. 113. – P. 464–473.

143. Liu Q. Mechanism Study of Wood Lignin Pyrolysis by Using TG–FTIR Analysis / Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, K. Cen. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2008. – Vol. 82. – P. 170–177.

144. Gao N. TG–FTIR and Py–GC/MS Analysis on Pyrolysis and Combustion of Pine Sawdust / N. Gao, A. Li, C. Quan, L. Du, Y. Duan // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 100. – P. 26–32.

145. Kuznetsov G.V. The Thermal Decomposition and Combustion of Building and Finishing Materials / G.V. Kuznetsov, S.S. Kropotova, N.P. Kopylov, V.I. Novikova, E.Y. Sushkina, P.A. Strizhak, V.V. Yashin // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2023. – Vol. 173, 106070.

146. Li X. TGA-FTIR Investigation on the Co-Combustion Characteristics of Heavy Oil Fly Ash and Municipal Sewage Sludge / X. Li, W. Miao, Y. Lv, Y. Wang, C. Gao, D. Jiang // *Thermochimica Acta*. – 2018. – Vol. 666. – P. 1–9.

147. Кропотова С.С. Оценка эффективности ранней идентификации возгораний материалов по результатам регистрации газообразных продуктов термического разложения / С.С. Кропотова, Г.В. Кузнецов, В.В. Дорохов // *Пожарная безопасность*. – 2022. – № 3. – С. 17–28

148. Byadgi S. Production of Bioethanol from Waste Newspaper / S. Byadgi, P.B. Kalburgi // *Procedia Environmental Sciences*. – 2016. – Vol. 35. – P. 555–562.

149. Wickramaarachchi W.A.M.K.P. Pyrolysis of Single Biomass Particle Using Three-Dimensional Computational Fluid Dynamics Modelling / W.A.M.K.P. Wickramaarachchi, M. Narayana // *Renewable Energy*. – 2020. – Vol. 146. – P. 1153–1165.

150. Branca C. Critical Evaluation of Global Mechanisms of Wood Devolatilization / C. Branca, A. Albano, C. Di Blasi // *Thermochimica Acta*. – 2005. – 429. – P. 133–141.

151. Papadikis K. Application of CFD to Model Fast Pyrolysis of Biomass / K. Papadikis, S. Gu, A. V. Bridgwater, H. Gerhauser // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Vol. 90. – P. 504–512.

152. Sand U. Numerical Prediction of the Transport and Pyrolysis in the Interior and Surrounding of Dry and Wet Wood Log / U. Sand, J. Sandberg, J. Larfeldt, R. Bel Fdhila // *Applied Energy*. – 2008. – Vol. 85. – P. 1208–1224.

153. Haseli Y. A Detailed One-Dimensional Model of Combustion of a Woody Biomass Particle / Y. Haseli, J.A. Oijen, L.P.H. Goey // *Bioresource Technology*. – 2011. – Vol. 102. – P. 9772–9782.

154. Маркус Е.С. Численное моделирование пожара с помощью FIRE DYNAMICS SIMULATOR. Учебное пособие / Е.С. Маркус, А.Ю. Снигирев, Е.А. Кузнецов // Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого. – 2021. – 175 с.

155. Liu F. Application of Aspirating Smoke Detectors at the Fire Earliest Stage / F. Liu, Z. Zhao, H. Yao, D. Liang // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 52. – P. 671–675.

156. Kropotova S.S Composition of the Gas-Air Mixture in the Containment and Suppression of Forest Fires with Promising Extinguishing Agents / S.S Kropotova, V.V. Dorokhov, A.S. Sviridenko, P.A. Strizhak // *Forests*. – 2023. – Vol. 14. – No. 4, 786.

157. Kuznetsov G.V. Influence of the Component Composition of Extinguishing Fluids on the Droplet Distribution in an Aerosol Cloud / G.V. Kuznetsov, S.S. Kropotova, I.S. Voytkov, P.A. Strizhak // *Powder Technology*. – 2022. – Vol. 395. – P. 838–849.

158. ГОСТ Р 50588-2012. Пенообразователи для тушения пожаров Общие технические требования и методы испытаний. Стандартиформ. – 2012.

159. ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств. Стандартиформ. – 1998.

160. ГОСТ 7759-7. Магний хлористый технический (Бишофит). Технические условия. Стандартиформ. – 1991.

161. Dombrovsky L.A. A Comparative Analysis of Shielding of Thermal Radiation of Fires Using Mist Curtains Containing Droplets of Pure Water or Sea Water / L.A. Dombrovsky, V.Y. Levashov, A.P. Kryukov, S. Dembele, J.X. Wen // International Journal of Thermal Sciences. – 2020. – Vol. 152, 106299.

162. Pallozzi E. Differences between a Deciduous and a Conifer Tree Species in Gaseous and Particulate Emissions from Biomass Burning / E. Pallozzi, I. Lusini, L. Cherubini, R.A. Hajiaghayeva, P. Ciccioli, C. Calfapietra // Environmental Pollution. – 2018. – Vol. 234. – P. 457–467.

163. Vicente A. Emission Factors and Detailed Chemical Composition of Smoke Particles from the 2010 Wildfire Season / A. Vicente, C. Alves, A.I. Calvo, A.P. Fernandes, T. Nunes, C. Monteiro, S.M. Almeida, C. Pio // Atmospheric Environment. – 2013. – Vol. 71. – P. 295–303.

164. Glushkov D.O. Composition of Gas Produced from the Direct Combustion and Pyrolysis of Biomass / D.O. Glushkov, G.S. Nyashina, R. Anand, P.A. Strizhak // Process Safety and Environmental Protection. – 2021. – Vol. 156. – P. 43–56.

165. Кропотова С.С. Способ обнаружения возгорания в помещении и адаптивной локализации пожара / С.С. Кропотова, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак // Патент на изобретение 2776291 С1, 18.07.2022.

166. Кропотова С.С. Способ адаптивного тушения пожара в помещении / С.С. Кропотова, Р.С. Волков, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак // Патент на изобретение, 2785318 С1, 06.12.2022.

167. Кропотова С.С. Способ обеспечения видимости в задымленной среде, вызванной пожаром в помещении / С.С. Кропотова, Р.С. Волков, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак // Патент на изобретение, 2788773 С1, 24.01.2023.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Результаты интеллектуальной деятельности по теме диссертации



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2785318**Способ адаптивного тушения пожара в помещении**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Волков Роман Сергеевич (RU), Кропотова Светлана Сергеевна (RU), Кузнецов Гений Владимирович (RU)*

Заявка № 2022121715

Приоритет изобретения 10 августа 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 06 декабря 2022 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 10 августа 2042 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан цифровой подписью
Сертификат 60400279 | ID: 010004-02011010117
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Делегирован к 28.06.2022

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2788773

СПОСОБ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВИДИМОСТИ В
ЗАДЫМЛЕННОЙ СРЕДЕ, ВЫЗВАННОЙ ПОЖАРОМ В
ПОМЕЩЕНИИ

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Волков Роман Сергеевич (RU), Кропотова Светлана Сергеевна (RU), Кузнецов Гений Владимирович (RU), Стрижак Павел Александрович (RU)*

Заявка № 2022115503

Приоритет изобретения 08 июня 2022 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 24 января 2023 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 08 июня 2042 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат 68b80079c141902a44e6bd24145d15c7
Владимир Зубов Юрий Сергеевич
Документов с РД 2022 от 26.05.2023

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022683293

**Расчет характеристик процесса образования
газообразных продуктов пиролиза**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Кропотова Светлана Сергеевна (RU), Кузнецов
Гений Владимирович (RU), Стрижак Павел
Александрович (RU)*

Заявка № 2022683397

Дата поступления 05 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 05 декабря 2022 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 65b800379c4e4892a94edbc24545d5c7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 20.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022684580

**Расчет диффузии газообразных продуктов термического
разложения горючего материала**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Антонов Дмитрий Владимирович (RU), Кропотова
Светлана Сергеевна (RU), Стрижак Павел
Александрович (RU)*



Заявка № 2022684689

Дата поступления 15 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 15 декабря 2022 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат № 584802707 | 703029440241416107
Владелец: Юрий Сергеевич
Действителен с 2012 по 28.08.2025

Ю.С. Зубов