

Б.Б. Серков, Р.М. Асеева, А.Б. Сивенков

(Академия Государственной противопожарной службы МЧС России;
e-mail: sivenkov01@mail.ru)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГОРЕНИЯ И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ (ЧАСТЬ 2)

Проведены анализ физико-химических процессов горения древесины и оценка эффективности двух огнезащитных систем.

Ключевые слова: древесина, горение, пожарная опасность, воспламенение, тепловыделение, токсичность, огнезащита.

B.B. Serkov, R.M. Aseeva, A.B. Sivenkov

PHYSICAL AND CHEMICAL NATURE OF COMBUSTION AND FIRE HAZARD OF WOODEN MATERIALS (PART 2)

Analyzed physical and chemical nature of combustion of wooden materials and the estimation of the effectiveness of two fire protection systems.

Key words: wood, combustion, fire hazards, ignition, heat release, toxicity, fire protection.

Тепловыделение при горении древесины

При пожаре от химической реакции окисления топлива выделяется тепло. Многие показатели пожарной опасности напрямую зависят или взаимосвязаны, так или иначе, со скоростью выделения тепла при горении материалов, конструкций и других горючих субстанций (например, скорость распространения пламени, образование дыма и токсичных продуктов).

Развитие пожара в помещениях разного типа обусловлено характером динамики изменения интенсивности тепловыделения.

Скорость тепловыделения при горении в расчёте на единицу площади поверхности:

$$Q'' = \eta m'' \Delta H_c, \text{ кВт/м}^2,$$

где η – коэффициент полноты сгорания;

m'' – массовая скорость выгорания с единицы площади поверхности, $\text{г/м}^2\text{с}$;

ΔH_c – низшая теплота полного сгорания топлива, кДж/г .

Для определения тепловыделения древесины использован проточный калориметр OSU марки HRR-3 фирмы Atlas, США. Образцы древесины для испытания имели размер $150 \times 150 \times (10-20)$, мм.

Типичные кривые скорости тепловыделения при горении древесины в зависимости от плотности внешнего теплового потока показаны на рис. 1.

Характерно наличие двух пиков, отражающих тепловыделение при пламенном и тлеющем процессах горения. Содержание влаги в образцах древесины сказывается на динамике тепловыделения (рис. 2).

С повышением содержания влаги замедляется воспламенение, уменьшается максимальная скорость выделения тепла как на первой, так и на второй стадии процесса. Значительно возрастает время достижения пиковых значений тепловыделения.

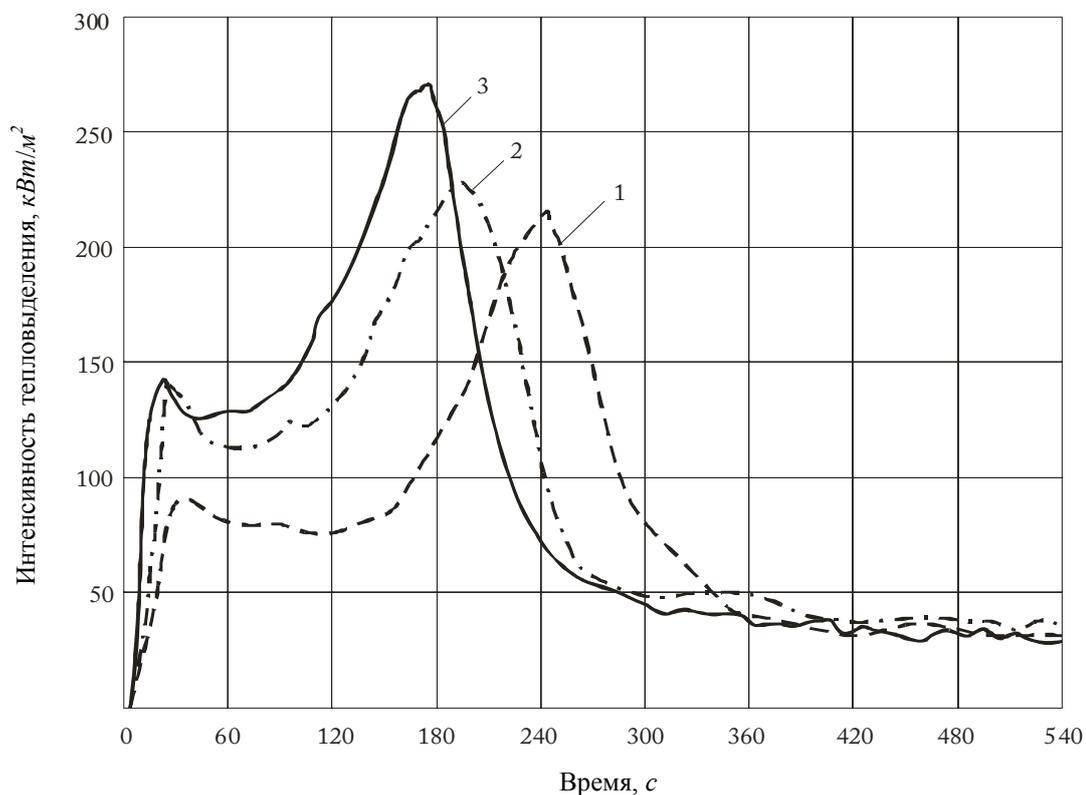


Рис. 1. Влияние плотности внешнего теплового потока (1 – 20 кВт/м^2 ; 2 – 35 кВт/м^2 ; 3 – 52 кВт/м^2) на интенсивность тепловыделения при горении древесины ели

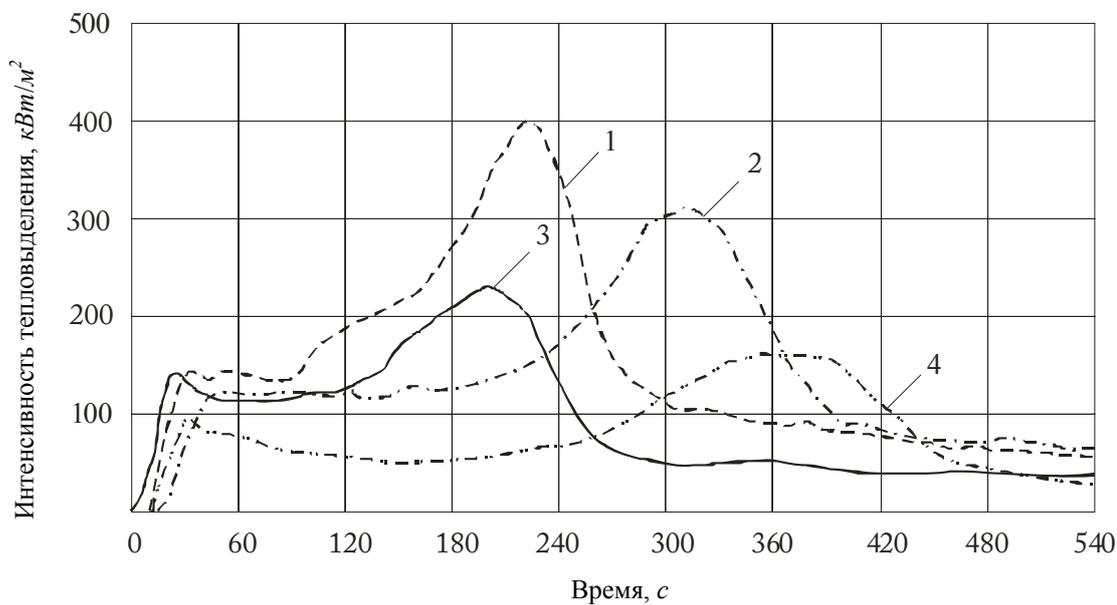


Рис. 2. Влияние содержания влаги (W) в образцах древесины берёзы (1 – $W = 7\%$; 2 – $W = 14\%$) и ели (3 – $W = 7\%$; 4 – $W = 14\%$) на скорость тепловыделения при $q_e'' = 35 \text{ кВт/м}^2$

Наиболее важными показателями, которые могут быть определены из экспериментальных кривых, являются следующие:

- 1 – время начала интенсивного тепловыделения от момента тепловой экспозиции, соответствует времени задержки воспламенения, τ_B ;
- 2 – максимальное (пиковое) значение скорости тепловыделения, $СТВ_{\max}$;
- 3 – время достижения максимальной скорости тепловыделения, считая от начала пика, τ_{\max} ;
- 4 – средняя скорость нарастания скорости тепловыделения до пикового значения, $\Delta СТВ_{\max} / \tau_{\max}$;
- 5 – средняя скорость тепловыделения за определённый период времени, $СТВ_{\text{ср}}$;
- 6 – общее тепловыделение за определённый период, $ОТВ_t$.

Полученные результаты дают возможность рассчитать эффективную теплоту сгорания материала, если известны данные о потерях массы образца в тех же условиях.

В табл. 8 представлены результаты, показывающие влияние разновидности древесины на характеристики тепловыделения при её горении.

Таблица 8

Влияние разновидности образцов хвойных и лиственных пород древесины, а также плотности внешнего теплового потока на характеристики тепловыделения

Образец	ρ , кг/м ³	W , %	q_e , кВт/м ²	τ_B , с	$\tau_{1\max}$, с	$СТВ_{1\max}$, кВт/м ²	$\tau_{2\max}$, с	$СТВ_{2\max}$, кВт/м ²	$ОТВ_{2\min}$, кВт·мин/м ²
Ель	422	6,4	20	10	40	94,8	279	202,1	142,5
			35	< 10	23	131,2	195	233,2	218,2
			52	< 10	< 20	141,8	159	256,1	270,2
Сосна	448	6,0	20	10	43	98,2	354	159,3	128,8
			35	< 10	20	129,0	276	203,5	180,6
			52	< 10	< 20	137	247	247,3	202,0
Берёза	567	5,5	20	23,3	63	104,9	284	321,9	149,3
			35	10	53	157,7	215	400,5	279,9
			52	< 10	33	190,8	184	459,6	377,2
Дуб	638	4,3	20	20	67	100,9	362	227,7	127,1
			35	10	33	131,3	281	245,1	198,0
			52	< 10	27	161,6	246	312,0	261,6

Образцам древесины хвойной породы присущи более короткое время воспламенения и время достижения пикового значения на первой стадии пламенного горения, по сравнению с образцами лиственной породы.

Общее тепловыделение за первые 2 минуты процесса горения выше у образцов древесины ели, чем у сосны, а у берёзы выше, чем у дуба. При этом самые низкие значения общего тепловыделения наблюдаются в случае горения сосновой древесины, а самые высокие – у берёзы. По-видимому, многие эффекты по тепловыделению являются следствием разной динамики обугливания древесины различных видов, структурных особенностей поверхностных слоев кокса, их способности к окислению.

Распространение пламени по поверхности древесины

Экспериментальные исследования распространения пламени по поверхности древесных материалов с применением разных методов испытания показали, что не только условия внешнего теплового воздействия, но и разновидность древесины влияет на характеристики распространения пламени.

Влияние разновидности древесины в некоторой степени прослеживается при рассмотрении значений так называемого "**индекса распространения пламени**" (ИРП). Этот индекс по ГОСТ 12.1.044-89, п. 4.19 применяется для классификации строительных материалов по способности распространять пламя по поверхности в контролируемых условиях.

ИРП является комплексным показателем, поскольку при его расчёте помимо скорости распространения пламени на отдельных участках поверхности образца и предельного расстояния распространения используют также данные о максимальной температуре отходящих дымовых газов и времени её достижения. Последние дают представление о максимальной скорости тепловыделения при горении. Материалы со значениями ИРП ≤ 20 считают **медленно распространяющимися** пламя. При ИРП > 20 материалы относят к **быстро распространяющимся** пламя. Все разновидности древесины относятся именно к этой группе материалов. Их индекс обычно превышает значение 55. Так, образцы сосны из разных районов Подмосковья имели ИРП в пределах 55-67.

За рубежом традиционно строительные материалы по способности распространять пламя по потолку помещений при прямом воздействии огня классифицируют с помощью крупномасштабного метода ASTM E84. Значение ИРП по этому методу рассчитывают по положению фронта пламени как функции времени или максимальному перемещению фронта пламени по поверхности исследуемого образца за 10 мин. Красный дуб с ИРП = 100 служит эталоном. Строительные материалы по значению ИРП подразделяют на три класса: класс I – с индексом 0-25; класс II – 26-75; класс III – 76-200 и выше.

В таблице 9 представлены значения ИРП по методу ASTM E84 для необработанных образцов древесины толщиной 19-25 мм [10]. Для сравнения даны значения ИРП для асбоцементной плиты и сухой штукатурки.

Таблица 9

Влияние вида древесины хвойных и лиственных пород на ИРП

Вид древесины	ИРП	Класс РП	Вид древесины	ИРП	Класс РП
Красный кедр	69	II	Берёза	80-110	III
Жёлтый кедр	78	III	Дуб красный	100	III
Кипарис	145-150	III	Дуб белый	100	III
Ель дугласия	70-100	II-III	Клен	104	III
Ель серебристая	69	II	Липа	130-140	III
Ель белая	65	II	Тополь	170-185	III
Сосна белая	75- 82	III	Ольха	104	III
Сосна lodgepole	98	III	Орех грецкий	130-140	III
Сосна ponderosa	105-230	III	Камедное дерево	140-155	III
Лиственница	55-74	II	Асбоцемент	0	I
Секвойя	70	II	Гипсокартон	10-15	I

Хотя большинство видов древесины относится к III, наиболее опасному классу по способности распространять пламя по поверхности потолочных конструкций при пожаре, некоторые образцы хвойных пород, как следует из приведённой таблицы, имеют более низкие значения ИРП и относятся к II классу. Можно предположить, что это связано с отсутствием или низким содержанием энергоёмких экстрактивных веществ в химическом составе образцов указанных видов древесины. Например, хорошо известно, что древесина красного канадского кедра с плотностью 350 кг/м^3 практически не содержит смолистых экстрактивных веществ.

Анализ факторов, влияющих на способность материалов распространять пламя по поверхности в условиях метода ASTM E84, показал, что значение ИРП сложным образом зависит от скорости тепловыделения при горении материалов. При скорости выделения тепла $< 70 \text{ кВт/м}^2$ ИРП мал и практически не зависит от неё, при большей скорости – величина ИРП очень восприимчива к скорости тепловыделения. Кроме того, отмечено, что на тепловой поток от пламени влияет величина отношения теплоты газификации к эффективной теплоте сгорания материала, а на длину пламени – скорость спутного потока окислителя и концентрация кислорода в нём [2].

Экспериментальное исследование скорости распространения пламени по горизонтальной поверхности древесины в зависимости от плотности радиационного внешнего теплового потока (рис. 3) также показывает влияние вида древесины на этот показатель.

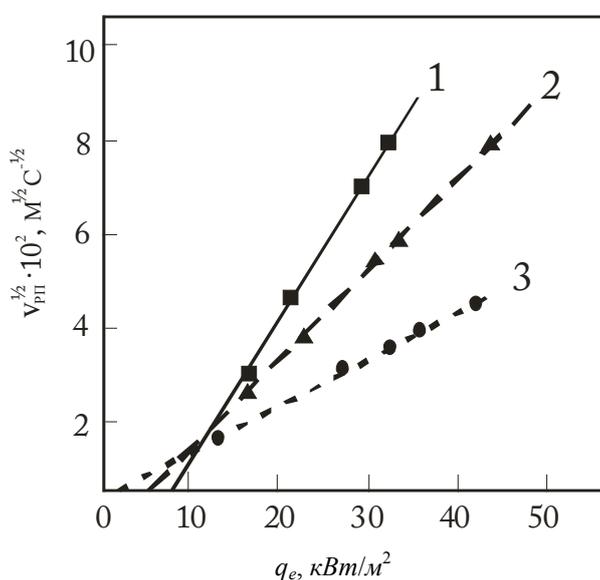


Рис. 3. Зависимость скорости распространения пламени по поверхности древесных образцов от плотности внешнего радиационного теплового потока: 1 – сосна; 2 – ДВП; 3 – лиственница

Одной из важных характеристик способности материалов распространять пламя по поверхности является значение минимального (критического) внешнего теплового потока, ниже которого распространение пламени по поверхности невозможно. Это значение, $q_{рп, min}$, для термически толстых образцов древесины определяют по пересечению экспериментально полученных прямых в координатах рис. 3 с осью абсцисс. Так, древесина сосны имеет более высокое значение $q_{рп, min}$, чем образец лиственницы.

При изучении скорости распространения пламени по поверхности образцов древесины разных видов из Новой Зеландии по методу ASTM E1321, известному как метод LIFT (Lateral Ignition and Flame Transport), было установлено, что значение $q_{рп, min}$ было самым низким ($2,2 \text{ кВт/м}^2$) у древесины кипариса. В этом случае ближе к пределу процесс распространения пламени носил неустойчивый характер, явной становилась тенденция к распространению поверхностного горения по смолистым структурным зонам.

Образцы бука и сосны (*Radiata Pine*) толщиной 20 мм имели $q_{е, min} = 4,4-4,5 \text{ кВт/м}^2$. Древесина Дакридиума кипарисового (*Dacrydium cupressinum*, маорийское название – Rimu) с высокой объёмной плотностью 660 кг/м^3 имела значение $q_{е, min} = 7,6 \text{ кВт/м}^2$ и обнаруживала значительное обугливание еще до достижения предельного расстояния распространения пламени [3].

Экспериментальные исследования древесных материалов, проведённые с помощью разных методов, показали, что скорость распространения пламени по поверхности существенно зависит от толщины образца, его ориентации в пространстве, а также скорости и направления натекающего потока воздуха относительно движения волны горения. При этом просматривается существование двух основных режимов в зависимости от толщины образцов (термически тонких и термически толстых), а также двух основных видов распространения пламени (с противопотоком окисляющего газа и попутным движением воздуха).

Распространение пламени по поверхности материалов является сложным процессом. Для понимания его механизма и факторов, определяющих наблюдаемые закономерности, большое значение имеет моделирование и теоретическое рассмотрение разных сторон этого явления.

По сравнению с воспламенением, проблема моделирования распространения пламени является более сложной, её решение требует, по меньшей мере, двумерной постановки анализа: в продольном направлении движения пламени и поперечном направлении к поверхности материала. При этом в карбонизирующемся материале приходится рассматривать процессы в двух конденсированных фазах: исходной матрице и коксовом слое. В ходе воздействия внешнего тепла горючие летучие продукты образуются в зоне пиролиза под слоем кокса. Важно оценить влияние этого коксового слоя, скорости его нарастания и изменений структурных характеристик на физические и химические процессы при горении материала, и, в конечном счёте, – на скорость распространения пламени.

В фундаментальной работе Де Риса [4] для материалов, полностью разлагающихся при пиролизе, были получены уравнения скорости распространения пламени навстречу потоку окисляющего газа.

Так, скорость распространения пламени по термически тонким материалам

$$V_{\text{рп}} \approx \frac{\sqrt{2}k_g(T_f - T_V)^2}{\rho_s c_{ps} k_s (T_V - T_o)^2},$$

где k_g – теплопроводность газовой фазы.

Скорость распространения пламени по термически толстым материалам

$$V_{\text{рп}} \approx \frac{V_a \rho_g c_{pg} k_g (T_f - T_V)^2}{\rho_s c_{ps} k_s (T_V - T_o)^2},$$

где V_a – скорость натекающего потока воздуха;

подстрочные обозначения g и s отнесены к газовой и твёрдой фазам соответственно.

Как следует из этих формул, скорость распространения пламени зависит от толщины в случае термически тонких образцов и не зависит от толщины, но прямо пропорциональна скорости натекающего потока окислителя в случае термически толстых материалов.

В любом случае, независимо от толщины материала и условий распространения пламени, большое влияние на скорость этого процесса оказывают теплофизические и термохимические свойства материала.

Очень мало работ по моделированию распространения пламени по поверхности полимерных материалов карбонизирующегося типа.

Сложные химические процессы, обычно протекающие при пиролизе, например, древесины, практически не учитываются. Подобные материалы рассматривают как однородные системы с глобальной одноступенчатой реакцией пиролиза с образованием брутто летучих продуктов, G , и коксового остатка, C , по схеме:



где ν_g и ν_c – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции.

Упрощённая модель распространения пламени по поверхности целлюлозного карбонизирующегося материала навстречу потоку воздуха рассмотрена в работе [5].

Аналитическое решение модели привело к следующему уравнению:

$$V_{\text{рп}} = V_a \frac{k_g \rho_g c_g}{k_c \rho_c c_c} \left(\frac{T_f - T_s}{T_s - T_p} \operatorname{erf} \frac{\sqrt{\delta_c} c}{2} \right)^2,$$

где $\delta_c = \alpha_s / \alpha_c$ – соотношение коэффициентов температуропроводности исходного полимера и кокса;

T_f , T_s , T_p – температура пламени, обугленной поверхности и пиролиза материала соответственно;

c – константа, определяющая положение межфазной поверхности кокс – исходный полимер (т.е. толщину кокса).

При отсутствии коксового слоя $c \rightarrow 0$ в случае полимера некарбонизирующего типа ($T_s \rightarrow T_p$) полученное уравнение превращается в формулу Де Риса.

Попутные потоки воздуха реализуются в процессе распространения пламени по поверхности элементов строительных конструкций, установленных в вертикальной конфигурации (пламя распространяется по стене снизу вверх) или горизонтально (пламя распространяется по потолку помещения). Скорость распространения пламени по поверхности материалов органической природы может быть очень значительной. Поэтому подобный вид горения представляет большую пожарную опасность. Ситуация осложняется ещё и тем, что даже в случае существования только естественной конвекции ламинарные потоки легко перерастают в турбулентные с ростом размера очага пожара.

При распространении турбулентного пламени снизу вверх по вертикальной поверхности больших плит из древесных материалов установлена корреляция между высотой пламени и общей скоростью тепловыделения на единицу ширины образца [6]:

$$Z_f = 0,052 (Q')^{2/3}, \text{ м; } Q' - \text{ в кВт/м.}$$

Характеристическую длину, на которую распространяется пламя снизу вверх по вертикальной поверхности термически толстого образца материала с попутным потоком воздуха и учётом эффекта его обугливания, определяют по уравнению [15]:

$$Z_f = \left(\frac{1}{\rho_\infty} c_\infty T_\infty \sqrt{g} \right)^2 \left(q''_{\text{net}} \chi \frac{\Delta H_c}{\Delta H_v} \right)^2 \frac{(1 + \lambda) \delta_c}{\delta_v},$$

где в первой скобке отражены параметры окружающей среды и g – ускорение силы тяжести;

q''_{net} – тепловой поток к поверхности материала за вычетом теплопотерь;

ΔH_c – теплота полного сгорания материала;

χ – эффективность сгорания;

ΔH_v – теплота газификации:

$$\Delta H_v = L + c(T_p - T_\infty);$$

$\lambda = L/c(T_p - T_\infty);$

δ_v – толщина прогреваемого слоя в исходном материале:

$$\delta_v = k_v (T_p - T_\infty) / q''_{\text{net}};$$

δ_c – толщина коксового слоя: $\delta_c = k_c T^* / 4q''_{\text{net}};$

k_v и k_c – коэффициенты теплопроводности исходного материала и кокса;

T^* – максимальная температура поверхности, при которой подводимый тепловой поток равен теряемому за счёт излучения энергии от нагретой поверхности:

$$T^* = (q''_{\text{net}} / \sigma)^{1/4}, \text{ если } \varepsilon = 1.$$

Методология определения ключевых параметров, необходимых для численного моделирования распространения пламени по поверхности карбонизирующихся материалов, представлена в работе [7].

Увеличение теплового потока к поверхности древесины вызывает существенное увеличение скорости распространения пламени. Прекращение процесса возможно, если тепловой поток от собственного пламени станет меньше критического для данного материала.

Дымообразующая способность и токсичность продуктов горения древесины

Выделение дыма и токсичных газов представляет доминирующую опасность при пожаре. Опасность возникает в результате токсического и раздражающего действия продуктов сгорания, а также ухудшения видимости в задымленной среде. Ухудшение видимости затрудняет эвакуацию людей из опасной зоны, что увеличивает риск их отравления продуктами сгорания. Ситуация при пожаре осложняется ещё и тем, что дымовые газы быстро распространяются в пространстве и проникают в помещения, удалённые от очага пожара. Концентрация выделяющегося дыма и его природа зависят от структурных особенностей и химического состава горючего материала.

В дымовых газах, образующихся при горении древесины, обнаружено более 200 соединений – продуктов неполного сгорания. Выявлены соединения, которые выделяются из компонентов древесины без их изменения за счёт испарения и последующей конденсации на частицах сажи или изменёнными лишь частично в ходе повышения температуры.

Некоторые продукты горения древесины используются в качестве биомаркеров (меток) для определения по дыму принадлежности исходной горящей растительной биомассы к тому или иному виду и породе [8]. В частности, такими маркерами служат некоторые компоненты экстрагируемых из древесины веществ, продукты разложения лигнинов и лигнанов. Анализ дымовых газов в атмосфере, с одной стороны, подтверждает концепцию, что экстрактивы из разных видов и пород древесины различаются по своему химическому составу и содержанию отдельных составляющих, с другой стороны, показывает их разный вклад в процесс горения древесины.

На практике дымообразующую способность материалов оценивают по максимальной величине оптической плотности дыма в расчёте на единицу площади образца – D_s^{\max} или на единицу начальной массы образца – D_m^{\max} , либо в расчёте на потерю массы образца за период испытания – $D_{\Delta m}^{\max}$. В отличие от последних двух величин, D_s^{\max} является безразмерной величиной, применяется в методе ASTM E-662.

Отечественный стандарт ГОСТ 12.1.044-89 рекомендует применять показатель D_m^{\max} , этот же показатель и $D_{\Delta m}^{\max}$ используется в конкалориметрических испытаниях материалов (ISO 5660-1 и ISO 5659 соответственно). Преимущество показателей D_m^{\max} и $D_{\Delta m}^{\max}$ состоит в том, что они позволяют выявить зависимость процесса дымообразования от количества материала и его состава. К сожалению, детальная информация о влиянии разновидности и породы древесины на показатели дымообразования отсутствует. Однако, существует общая тенденция: при пламенном горении древесины при воздействии внешнего радиационного теплового потока способность к образованию дыма намного ниже, по сравнению с выделением дыма в режиме разложения и тления.

Авторами было проведено исследование дымообразующей способности 8 видов хвойных и лиственных пород древесины в наиболее опасном, с точки зрения образования дыма, режиме тлеющего горения [9]. Испытания проводили по стандартному методу при плотности внешнего радиационного теплового по-

тока от 10 до 35 $\text{кВт}/\text{м}^2$. Образцы древесины ильма карагача и каштана были взяты из южного приморского региона России, 5 разновидностей древесины (ель, сосна, эвкалипт, два вида акации) – из тропического региона Вьетнама. Для сравнения с южными разновидностями древесины был взят образец сосны из Подмосковья. Влажность образцов колебалась в пределах 4-9 %.

На рис. 4 показано влияние плотности внешнего теплового потока на дымообразующую способность разных видов древесины в режиме тления.

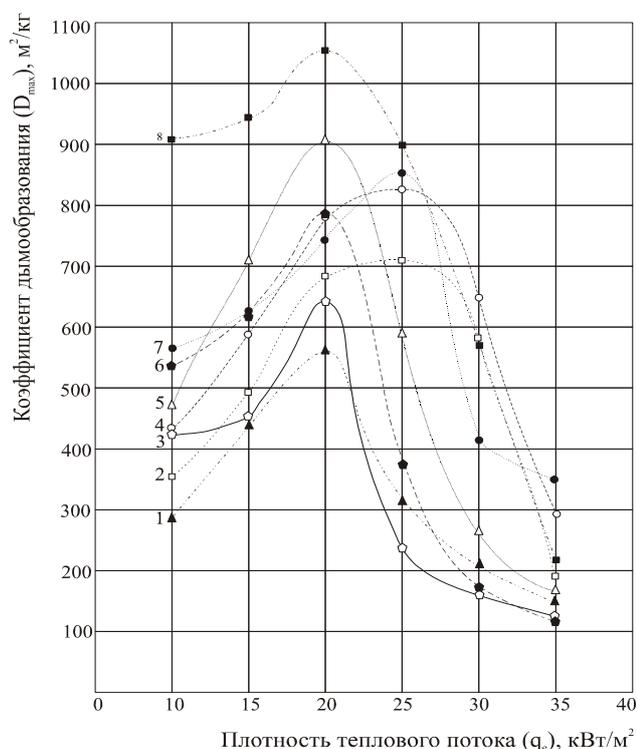


Рис. 4. Зависимость коэффициента дымообразования D_m^{\max} при разложении и тлеющем горении древесины разных видов от плотности внешнего теплового потока: 1 – ель (ваншам); 2 – сосна подмосковная; 3 – сосна (тхонгкаримбэ); 4 – ильм карагач; 5 – акация (кео лай); 6 – каштан; 7 – акация (кео тай тыонь); 8 – эвкалипт (бачдан)

Максимальное значение оптической плотности дыма при горении каждой из разновидностей древесины сложным образом зависит от плотности внешнего теплового потока. Показатель D_m^{\max} сначала растет с повышением интенсивности теплового потока до $q_e'' = 20-25 \text{ кВт}/\text{м}^2$, а затем уменьшается. Экстремум на кривых зависимости $D_m^{\max} = f(q_e'')$ обусловлен самовоспламенением образцов. При переходе от режима термического разложения и тления к пламенному горению древесины происходит изменение характера дыма. Основным компонентом конденсированной фазы дыма становится углеродная сажа. Положение экстремума соответствует значению критической плотности теплового потока, ниже которого пламенный процесс горения древесины без инициирующего локального источника зажигания не реализуется. Из рис. 4 следует, что лиственные породы древесины обнаруживают более низкие значения критической плотности самовоспламенения ($q_{\text{кр.св}}'' = 20-22 \text{ кВт}/\text{м}^2$), чем её хвойные разновидности ($\sim 25 \text{ кВт}/\text{м}^2$).

Исключение составляют образцы древесины ильм карагача и каштана, по этому показателю близкие к хвойным породам, вероятно, из-за высокого содержания экстрагируемых веществ. Образцы хвойных пород деревьев (тхонгкарибэ, сосна подмосковная, ваншам) имеют самые высокие показатели дымообразующей способности на пределе тлеющего горения (от 853 до 1066 m^2/kg). После самовоспламенения древесных материалов происходит довольно резкое снижение коэффициента дымообразования с повышением плотности теплового потока. При $q_e'' = 35 \text{ кВт}/m^2$ он уменьшается в несколько раз. Однако, полученные значения D_m^{\max} (163-570 m^2/kg) остаются более высокими, чем фиксируемые при пламенном режиме с локальным иницирующим источником зажигания.

По-видимому, этот факт связан с разницей в условиях накопления в "холодной" предпламенной зоне горючих продуктов разложения древесины до их нижнего концентрационного предела и нагрева газовой фазы до соответствующей температуры. В пользу этого предположения говорит сравнение времени самовоспламенения и воспламенения (при наличии пилотного пламени в качестве источника зажигания) образцов сосны при тепловом потоке одинаковой плотности, равной 30 $кВт}/m^2$:

$$\tau_{CB} = 70 \text{ с} > \tau_B = 23 \text{ с}.$$

С увеличением плотности теплового потока до 35 $кВт}/m^2$ сглаживается разница в дымообразующей способности исследуемых видов древесины. Однако, отмеченная выше по параметру $q_{кр.св}''$ общая тенденция всё ещё сохраняется: древесина хвойных пород, ильм карагач и каштан имеют более высокие значения D_m^{\max} , чем древесина лиственных тропических пород.

Отсюда следует вывод, что не порода (мягкая или твёрдая) древесины является решающим фактором в образовании дыма при горении, а скорее – относительное содержание основных компонентов в её составе.

Термическое разложение материалов является определяющей стадией в процессе их горения. Как было установлено в работе [10], такие параметры, как температура разложения древесины, средняя скорость образования летучих продуктов, выход коксового остатка, жидкой и газовой фракций зависят от отношения компонентов древесины. Так, например, температура начала разложения снижается, когда возрастает суммарное содержание гемицеллюлозы и экстрагируемых веществ по отношению к содержанию целлюлозы. Выход карбонизованного остатка растёт с увеличением содержания лигнина. Выход жидкой, смолистой фракции (tar) зависит от участия в пиролизе голоцеллюлозы. По-видимому, именно она существенно влияет на образование дыма из-за относительно высокого содержания в древесине разных видов.

Дымовые газы, образующиеся при горении древесины, помимо сажи содержат большое количество разных токсичных веществ. Сочетание сильной задымленности и токсичности продуктов горения при возникновении пожара создаёт не только большую угрозу для людей, находящихся в зданиях, но и затрудняет проведение работ по спасению людей и тушению пожара. Предсказать, какие типы и количества токсичных продуктов будут выделяться при горении древесины, пока очень сложно. Поэтому токсичность дымовых газов определяют опытным путём.

Существует два подхода к оценке токсичности дымовых газов: аналитический химический метод и биологический метод оценки летальности животных за 30 мин. период их пребывания в дымогазовой атмосфере испытательной камеры и последующие 14 суток пост-эффекта.

Хотя большое число соединений найдено в дымовых газах при горении древесины, в методах оценки пожарной опасности по токсичности продуктов, основанных на аналитическом подходе, внимание было сосредоточено главным образом на наличие CO, CO₂ и убыль концентрации кислорода. Наибольший вклад в токсичность продуктов сгорания древесины вносит именно монооксид углерода. В режиме тлеющего горения древесины ели дугласии выход CO в 70-240 раз превышал выход CO при пламенном горении.

Авторами изучено влияние вида и породы древесины на токсичность продуктов горения при действии внешнего радиационного теплового потока плотностью 10-65 кВт/м², проведена оценка выхода монооксида и диоксида углерода в режиме пламенного и тлеющего горения древесины. Объектом служили образцы сосны и ели, а также берёзы "каменной" и осины из северного региона России (г. Вологда). Из южного региона (г. Сочи) взяты образцы древесины ильм карагача, дуба и липы.

Определение показателя токсичности проводили газоаналитическим методом по ГОСТ 12.1.044-89, п. 4.20. При испытании локальный источник зажигания не использовали. На рис. 5 показано влияние плотности теплового потока (температуры) на показатель токсичности древесины разных видов.

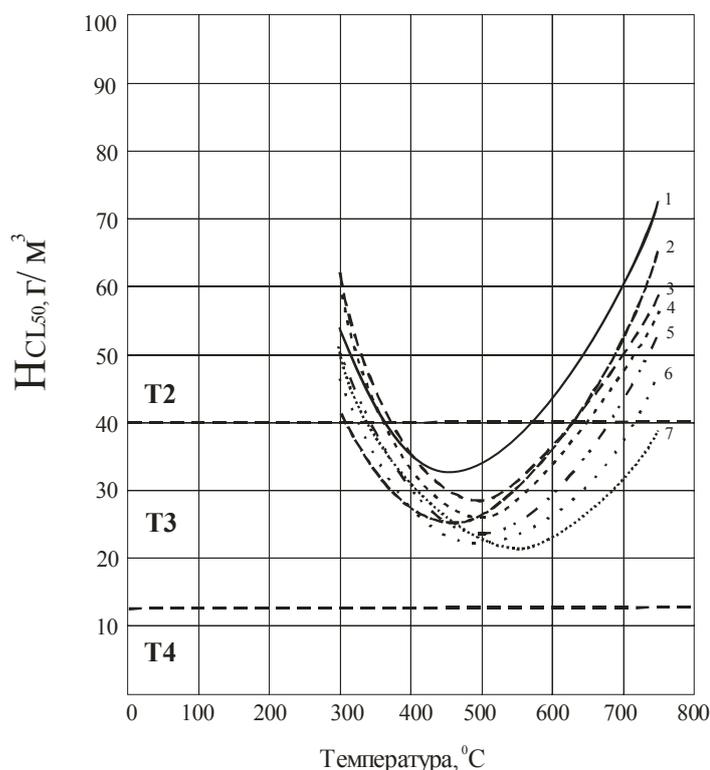


Рис. 5. Изменение показателя токсичности продуктов горения образцов древесины разных видов в зависимости от температуры теплового воздействия:
1 – липа; 2 – берёза; 3 – ильм карагач; 4 – дуб; 5 – осина; 6 – сосна; 7 – ель

Наблюдаемая экстремальная зависимость показателя H_{CL50} обусловлена тем, что при определённой температуре происходит самовоспламенение. **При пламенном горении токсичность продуктов горения древесины уменьшается.** В режиме тления в диапазоне температуры 450-550 °С токсичность продуктов горения образцов древесины самая высокая (H_{CL50} находится в пределах 20-33 г/м³). Все разновидности древесины в этих условиях проявляют себя как высокоопасные по токсичности продукты горения, которые по стандарту 12.1.044-89 относятся к группе Т3. С увеличением интенсивности теплового воздействия до 60-65 кВт/м² (соответствует температуре 700-750 °С) по токсичности продуктов горения древесина разных видов переходит в группу умеренно опасных материалов Т2. По сравнению с лиственными породами, независимо от места их произрастания, древесина сосны и ели образует продукты горения с более высокой токсичностью.

Обращает на себя внимание заметное различие показателей H_{CL50} образцов древесины липы и ели, несмотря на относительно близкие значения их плотности (490 и 430 кг/м³). В то же время, по этому показателю образец осины ($\rho = 400$ кг/м³) ближе по характеру поведения к сосновой древесине ($\rho = 450$ кг/м³). Напрашивается вывод, что не только структурные различия разных пород древесины, их плотность, но главным образом химический состав древесины оказывает влияние на процессы, связанные с развитием горения этого материала.

Современные способы снижения пожарной опасности древесины

Для предотвращения возникновения и распространения пожара в зданиях и сооружениях с несущими и ограждающими конструкциями, а также отделочными и облицовочными материалами из древесины наиболее широкое применение нашли следующие способы огнезащиты:

- 1 – конструктивные, с помощью плитных и рулонных материалов разного типа;
- 2 – поверхностная и глубокая пропитка специальными огнезащитными составами;
- 3 – применение огнезащитных покрытий.

Эффективность огнезащиты древесины конструктивными способами определяется сопротивляемостью к действию огня и теплоизолирующей способностью самих огнезащитных плитных и рулонных материалов. При нарушении целостности конструктивной огнезащиты, например, из-за образования сквозных трещин и расслаивания, её влияние на огнезащиту, скорость обугливания древесины сводится к минимуму. Хотя указанными выше способами можно заметно повысить предел огнестойкости деревянных конструкций, необходимая толщина подобных огнезащитных материалов обычно превышает 10-15 мм [11, 12].

Поверхностная пропитка при своей дешевизне и технологичности менее эффективна, чем глубокая пропитка, но позволяет обработать деревянные конструкции непосредственно на строительных объектах. Получить надёжную огнезащиту древесины подобным способом крайне сложно. Более глубокое про-

никновение огнезащитного раствора в поверхностные слои древесины обеспечивается при пропитке методом горячехолодных ванн, а также обработкой в промышленных аппаратах – автоклавах в режиме последовательного увеличения давления или чередования вакуума и повышенного давления.

В настоящее время разработано большое число огнезащитных пропиточных составов для древесины, которые отличаются друг от друга различным набором и количественным сочетанием низкомолекулярных неорганических и органических соединений со свойствами антипиренов [13]. В рецептуре огнезащитных пропиточных составов часто используют производные фосфорной и фосфоновых кислот: моно- и диаммоний фосфаты или их смеси (аммофос), мочевино-, меламино- и амидофосфаты или фосфонаты. Борная кислота, тетрабораты аммония и натрия, аммонийные соли серной и соляной кислот, хлориды щелочноземельных металлов и металлов переменной валентности, карбонаты натрия и калия – это далеко не полный перечень неорганических веществ, применяемых в виде компонентов пропиточных огнезащитных составов для древесины. Многие из этих веществ обладают полифункциональным действием в механизме снижения пожарной опасности древесины.

Вещества, обычно применяемые в пропиточных составах, гигроскопичны и растворимы в воде. Поэтому в атмосферной среде с влажностью более 70 % или при прямом контакте с водой огнезащитная эффективность пропиток древесины может быть частично или полностью потеряна. Для предотвращения этого явления рекомендуется после пропитки древесины дополнительно применять водостойкие укрывные лаки и краски или использовать огнезащищенные древесные материалы только во внутренних помещениях зданий.

Важным направлением в создании современных огнезащитных средств (ОЗС) для древесины является разработка комплексных огнебиозащитных пропиточных составов нового поколения с частичной или полной заменой солевых компонентов. Так, выявлена высокая эффективность биоцида нового поколения Мипор на основе водорастворимых эфиров фосфористой кислоты с широким спектром биозащитного действия против плесневых и дереворазрушающих грибов. Пропитка древесины составом Мипор в комплексе с олигомерными органосилоксанами позволяет не только обеспечить огнебиозащиту древесины, но и увеличить влаго- и водостойкость огнезащищенного материала при сохранении высоких показателей механических свойств древесины [14].

Анализ состояния исследований в области новых направлений в создании пропиточных составов для древесины показывает постоянное стремление разработчиков ОЗС усилить эффект огнезащиты древесины, снизить возможность распространения пламени по поверхности материала. Это осуществляют за счёт повышения способности самого пропиточного состава к образованию кокса и его подвспениванию на стадии терморазложения независимо от взаимодействия с компонентами древесины, либо за счёт увеличения скорости обугливания приповерхностного пропитанного слоя в древесине с образованием плотной углеродной структуры. Примером такого подхода является разработка состава "КСД-А" (марка 1) предприятием "Ловин-огнезащита".

Среди используемых в настоящее время ОЗС для древесины особое место занимают *покрытия вспучивающегося типа*, защитные свойства которых проявляются при действии высоких температур и огня.

Покрытия вспучивающегося типа обязательно содержат важные компоненты:

- 1 – связующие пленкообразующие вещества, являющиеся одновременно источником образования углеродного каркаса при разложении;
- 2 – катализаторы реакций образования углеродного скелета;
- 3 – вспенивающие (вспучивающие) агенты.

Для усиления общего огнезащитного действия вводят разные добавки, способные влиять на технологические, теплозащитные и другие эксплуатационные свойства покрытий. Это наполнители со свойствами антипиренов, загустители, пигменты, стабилизаторы и т.д.

В качестве связующих – источника образования углеродного каркаса – рекомендованы термопластичные полимеры и термореактивные смолы, иногда в сочетании с жидким стеклом. Для вспучивания лакокрасочного покрытия необходим переход полимера в пластичное, вязкотекучее состояние. Быстрое отверждение термореактивных полимеров нарушает синхронность с процессами образования и выделения негорючих паров и газов в результате термического разложения вспенивающих агентов. Нарушение этой синхронности препятствует образованию вспученного покрытия при нагревании.

Катализ реакций образования углеродного каркаса при термическом разложении органических связующих осуществляется при наличии веществ, которые приводят к появлению в системе сильных кислотных агентов. Они ускоряют реакции дегидратации, дегидрохлорирования макромолекул, циклизации и сшивания образующихся фрагментов с ненасыщенными двойными связями. К таким веществам относятся аммонийные соли фосфорных и полифосфорных кислот, сульфаты и другие соединения, используемые в пропиточных огнезащитных составах для древесины.

Эти же производные разных кислот являются эффективными вспенивающими агентами покрытий, выделяя большое количество негорючих газов (NH_3 , CO_2 , HCl , H_2O). В рецептуры вспенивающихся покрытий могут быть введены в самостоятельном виде высокотемпературные газообразователи: дициандиамид, меламин, мелем.

Перечисленные вспенивающие агенты относятся к типичным химическим газообразователям, образующим негорючие пары и газы в результате химических реакций разложения при нагревании веществ. К физическим агентам, образующим вспученные огнезащитные покрытия, следует отнести терморасширяющиеся графиты. Они представляют собой межслоевые соединения (МСС) включения природных графитов. При нагревании происходит расслаивание слоев и расширение частичек графита.

В зависимости от способа получения МСС и интенсивности теплового воздействия может быть достигнуто 300-400-кратное вспучивание вещества. Коэффициент вспучивания покрытий с терморасширяющимися графитами зависит также от их количественного содержания в общем составе покрытия.

Показано, например, что у вспучивающихся покрытий на основе терморасширяющихся графитов и органических связующих – мочевиноформальдегидных олигомеров (ВПМ-2) или хлорсульфированного полиэтилена (СГК-1) – коэффициенты вспучивания при лучистом тепловом нагреве достигали 7- и 25-кратного увеличения толщины [12]. У покрытий на основе ПВХ и терморасширяющегося графита (Феникс ДП) в условиях стандартного температурного режима происходило 120-кратное вспучивание.

Экспериментальные исследования влияния огнезащитных покрытий вспучивающегося типа на пределы огнестойкости деревянных конструкций очень ограничены [15].

Авторами проведено сравнительное исследование эффективности и механизма действия двух огнезащитных систем для древесины, относящихся по молекулярному строению и химическому составу к противоположным классам соединений.

В качестве первой огнезащитной системы взят пропиточный состав на основе низкомолекулярных веществ – состав "КСД-А" (марка 1), в качестве второй – пленкообразующий состав на основе высокомолекулярного модифицированного полимера растительного происхождения.

Полученные из растительного сырья экологически безопасные реагенты обнаруживают свойства своеобразных высокомолекулярных антипиренов вспучивающегося (интумесцентного) типа [16]. Они способны выполнять одновременно несколько функций, присущих широко известным наиболее эффективным фосфор-, азот- и/или галогенсодержащим многокомпонентным интумесцентным составам антипиренов. Следует подчеркнуть, что эти необычные высокомолекулярные антипирены не содержат в своём химическом составе атомов фосфора, бора, тяжёлых металлов, хлора, брома и других элементов – источников высокотоксичных и коррозионно-активных продуктов горения.

Первичная оценка эффективности огнезащитного действия пропиточного состава и вспучивающегося покрытия по стандартному методу ГОСТ 16363 показала, что уже при однослойной обработке поверхности древесины с расходом 100 г/м^2 обеспечивается огнезащита II группы и достижение ранга трудновоспламеняемой древесины. Увеличение числа слоёв до 3-4 с расходом водных составов $300-400 \text{ г/м}^2$ позволяет получить I группу эффективности огнезащиты. Потери массы при испытании образцов древесины с пропиточным составом были равны 8-5,5 % и вспучивающимся покрытием – 5,4-4 % соответственно.

В табл. 3 приведены результаты исследования влияния двух систем на параметры воспламеняемости древесины.

Огнезащитные составы, нанесённые на древесину сосны, во много раз повышают её сопротивляемость воспламенению. Удлиняется не только период до воспламенения образцов, но и возрастают значения критического теплового потока, необходимого для их воспламенения. При этом, несмотря на органическую природу модифицированного полисахарида и отсутствие в нём P-, N-, галогенсодержащих элементов – замедлителей горения, огнезащитное покрытие на его основе при одинаковом расходе с пропиточным составом позволяет активнее влиять на характеристики воспламенения образцов древесины.

Влияние огнезащитных систем на параметры воспламеняемости древесины

Образец	Расход, г/м ²	q_e , кВт/м ²	τ_B , с	q_{cr}^B , кВт/м ²	МСВ _{макс} , г/м ² с
Сосна	–	30	21	12,5	–
	–	40	9		28
	–	50	4		35,7
Сосна с Р-, N- содержащим пропиточным составом	300	30	195	22,5	–
		40	39		–
	400	50	16	25,0	21,3
		30	600		–
		40	72		–
50	29	14,4	–		
Сосна с покрытием на основе модифицированного полисахарида	300	30	670	29,7	–
		40	210		12,5
		50	50		16,1

С увеличением расхода огнезащитного состава максимальная скорость потери массы при горении образцов даже в очень жёстких условиях воздействия лучистого теплового потока ($q_e'' = 50 \text{ кВт/м}^2$) снижается более чем в два раза, по сравнению с необработанной древесиной. Таким образом, огнезащитные составы оказывают влияние на динамику пиролиза древесины, замедляя и уменьшая образование и выделение летучих горючих продуктов.

Обугленный плотный слой, формирующийся на поверхности древесины при огневом воздействии, характеризуется в этом случае большей однородностью и отсутствием глубоких трещин по сравнению с обугленной поверхностью необработанной сосны.

В отличие от пропиточного Р-, N- содержащего состава, огнезащитное покрытие на основе модифицированных полисахаридов полностью сохраняло первичную фактуру древесины, под действием огня образуя на поверхности образца вспененный коксовый слой. При расходе состава 300 г/м^2 толщина этого коксового слоя составляет 28-31 мм при внешнем тепловом потоке $30\text{-}50 \text{ кВт/м}^2$.

Таким образом, можно сделать вывод, что важную роль в механизме огнезащиты древесины при применении обеих огнезащитных систем играет образование коксового слоя. Однако природа и динамика реакций его образования, а также свойства заметно различаются.

Особый интерес представляет вопрос, как влияют используемые огнезащитные системы на **распространение пламени (РП)** по поверхности древесины. В табл. 4 приведены сравнительные данные об изменениях основных характеристик РП после огнезащитной обработки древесины.

Обе огнезащитные системы существенно снижают индекс РП, скорость РП по поверхности древесины и увеличивают критическую плотность лучистого теплового потока для РП, $q_{кр}^{РП}$. Огнезащищенные древесные материалы переходят в категорию медленно распространяющихся пламя.

Обе огнезащитные системы активно влияют на дымообразующую способность при горении древесины и токсичность дымовых газов.

Характеристики РП по поверхности огнезащищенной древесины

Образец	Расход состава, г/м ²	Индекс РП, I _{РП}	Скорость РП при 32 кВт/м ² , мм/с	q _{кр} ^{РП} , кВт/м ²
Сосна	–	55,0	4,4	5,0
Сосна + МПС	100	9,2	1,4	20,5
Сосна + МПС	200	4,7	0,47	24,0
Сосна + МПС	300	0,8	0,38	27,8
Сосна + P-, N-состав	300	2,5	1,10	19,6
Сосна + P-, N-состав	400	0,5	0,74	22,0

При равных условиях испытаний огнезащищенные образцы отличаются меньшим коэффициентом дымообразования, по сравнению с исходной древесиной, и относятся к группе материалов с умеренной дымообразующей способностью согласно принятой классификации (рис. 6).

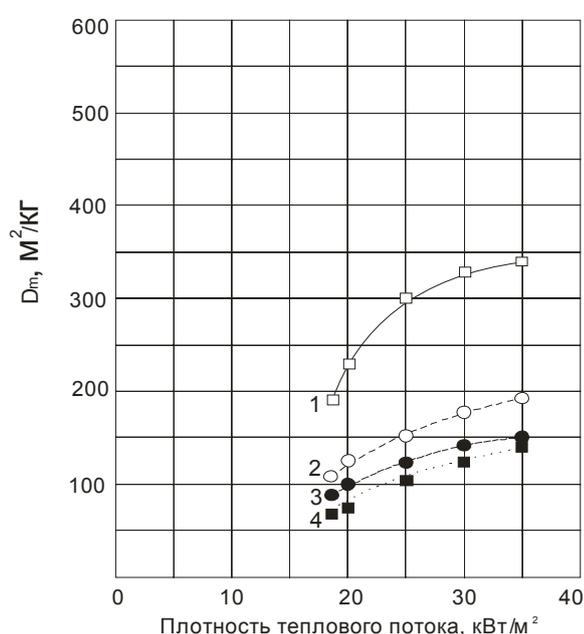


Рис. 6. Зависимость коэффициента дымообразования древесины с составами от величины плотности теплового потока:
 1 – сосна необработанная; 2 – сосна с составом "КСД-А" (марка 1) (расход 300 г/м²); 3 – сосна с составом "КСД-А" (марка 1) (расход 400 г/м²); 4 – сосна с МПС (расход 300 г/м²)

Интересно отметить, что модифицированные полисахариды в самостоятельном виде даже в тлеющем режиме горения при действии внешнего лучистого теплового потока до 35 кВт/м² имеют низкие коэффициенты дымообразования и могут быть отнесены к группе материалов с малой дымообразующей способностью.

Токсичность продуктов тлеющего горения древесины зависит от плотности внешнего теплового потока. В широком диапазоне плотности 10-65 кВт/м² по токсичности продуктов горения необработанная древесина относится к группе высокоопасных материалов (рис. 7).

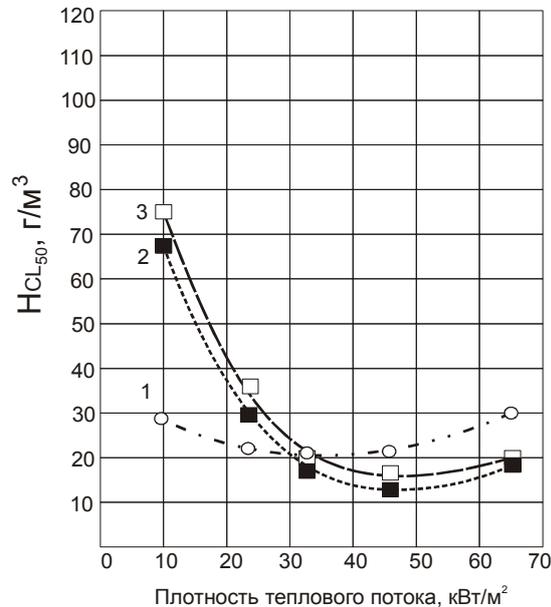


Рис. 7. Зависимость показателя токсичности продуктов горения материалов в режиме тления от плотности внешнего радиационного теплового потока: 1 – сосна необработанная; 2 – состав "КСД-А" (марка 1) (расход 300 г/м²); 3 – сосна с МРС, $\alpha = 0,5$ (расход 300 г/м²)

Обе используемые огнезащитные системы при указанных расходах обеспечивают переход древесины из ранга материалов высокоопасных по токсичности продуктов горения в группу умеренно опасных при тепловых потоках до 32 кВт/м².

Результаты исследования подтвердили важную роль образования коксового слоя в снижении показателей пожарной опасности древесины.

Влияние породы и разновидности древесины на эффективность огнезащиты двух используемых систем проверено путём анализа характеристик тепловыделения при горении образцов древесины сосны, ели, берёзы и дуба. С этой целью использовали проточный калориметр типа OSU марки HRR-3 при плотности внешнего радиационного теплового потока 35 кВт/м². Обе огнезащитные системы увеличивают время начала тепловыделения с момента воздействия внешней тепловой энергии и время достижения максимальной скорости тепловыделения, значительно снижают максимальную скорость тепловыделения и общее тепловыделение при горении древесины в течение первых 2-х минут. Подтверждено, что, по сравнению с пропиточным составом "КСД-А", состав на основе модифицированных полисахаридов обнаруживает более высокую эффективность огнезащитного действия, благодаря образованию толстого вспененного коксового слоя с высокими теплоизолирующими свойствами. В этом случае сильнее проявляется влияние разновидности древесины, особенно по показателю общего тепловыделения. Так, вспучивающееся покрытие на основе модифицированных полисахаридов на поверхности образцов древесины сосны и ели приводит к снижению *общего тепловыделения (ОТВ_{2мин})* в 1,8 и 3,2 раза соответственно. При нанесении же вспучивающегося покрытия

на поверхность образцов дуба и берёзы общее тепловыделение за этот период снижается в 3,8 и 9,3 раза, по сравнению с образцами необработанной древесины соответственно. В меньшей степени на этом показателе сказывается разновидность древесины при использовании пропиточного состава "КСД-А": значение $Q_{ТВ_{2\text{мин}}}$ снижается в 1,5-2 раза.

Заключение

Показано, что значения максимальной скорости тепловыделения и другие характеристики тепловыделения при горении древесины зависят от плотности внешнего теплового потока, от содержания влаги в образцах и разновидности древесины. На основании результатов исследования показателей дымообразования и токсичности продуктов горения, а также распространения пламени по поверхности древесины можно полагать, что не только структурные различия разных пород древесины, но главным образом химический состав древесины оказывает влияние на процессы, связанные с развитием процесса горения этого материала.

Проведено сравнительное исследование двух огнезащитных систем для древесины: пропиточного состава КСД-А и вспучивающегося покрытия на основе каталитически окисленных полисахаридов крахмала. Обе системы обнаруживают высокую эффективность огнезащиты по всем основным характеристикам пожарной опасности, хотя и отличаются по механизму своего действия. На эффективности огнезащиты по показателю общего тепловыделения образцов древесины, обработанных огнезащитными составами, сказывается порода древесины.

Литература

1. *White R.H., Dietenberger M.A.* Fire Safety // Wood Handbook – Wood as an Engineering Material, 2002, US Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, Ch. 17.
2. *Quintiere J.* Some Factors Influencing Fire Spread over Room Lining and in the ASTM E84 Tunnel Test // Fire and Materials, 1985, vol. 9, № 2. P. 65-74.
3. *Merryweather G., Spearpoint M.J.* Flame Spread Measurements on Wood Products Using the ASTM E 1321 LIFT Apparatus and a Reduced Scale Adaptation of the Cone Calorimeter // Flame and Materials, 2010, vol. 34, № 3. P. 109-136.
4. *De Ris J.N.* Spread of a Laminar Diffusion Flame // Proceedings of 12-th Symposium (International) on Combustion, Pittsburg, The Combustion Institute, 1969. P. 241-252.
5. *Atreya A., Baum H.R.* A Model for Opposed Flow Flame Spread Over Charring Materials // Proceedings of the Combustion Institute, 2002, vol. 29. P. 227-236.
6. *Delichatsios M.A., Chen Y.* Flame Spread on Charring Materials: Numerical Predictions and Critical Conditions // Proceedings of the Fourth International Symposium on Fire Safety Science, 1994, Ottawa, Canada. P. 457-468.
7. *Delichatsios M.A., Saito K.* Upward Fire Spread: Key Flammability Properties, Similarity Solution and Flammability Indices // Proceedings of the 3-d International Symposium on Fire Safety Science, 1991, Edinburgh, UK. P. 217-226.
8. *Lignin* Pyrolysis Products, Lignans and Resin Acids as Specific Tracers of Plant Classes in Emissions from Biomass Combustion / Simoneit B.R.T., Rogge W.F., Mazurek M.A., Standley L.J., Hildemann L.M., Gass G.R. // Environmental Sci. Technol, 1993, vol. 27. P. 2533-2541.

9. **Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б.** Выделение дыма при термическом разложении и горении древесины // Лесной вестник, 2004, № 2 (33). С. 99-103.
10. **Исследование** токсичности продуктов древесины различных пород / Серков Б.Б., Сивенков А.Б., Тхань Б.Д., Асеева Р.М. // Лесной вестник, 2004, № 5(36). С. 145-150.
11. **Романенков И.Г., Левитес Ф.А.** Огнезащита строительных конструкций. М.: Стройиздат, 1991. 320 с.
12. **Страхов В.Л., Крутов А.М., Давыдкин Н.Ф.** Огнезащита строительных конструкций. Под ред. Кошмарова Ю.А. М.: ТИМР, 2000. 433 с.
13. **Корольченко А.Я., Корольченко О.Н.** Средства огнезащиты. Справочник. 2006, Москва, Пожнаука, 258 с.
14. **Покровская Е.Н., Кобелев А.А., Нагановский Ю.К.** Механизм и эффективность огнезащиты фосфор- и кремнийорганических систем для древесины // Пожаровзрывобезопасность, 2009, № 3. С. 44-48.
15. **Гаращенко Н.А.** Результаты огневых испытаний клеенодеревянных конструкций со вспучивающимися покрытиями // Пожаровзрывобезопасность, 2006, т.15, № 2. С. 12-16.
16. **Огнезащитные** покрытия на основе модифицированных полисахаридов. Часть 1. Исследование горючести и воспламеняемости / Сивенков А.Б., Серков Б.Б., Асеева Р.М., Сахаров А.М., Сахаров П.А., Скибида И.П. // Пожаровзрывобезопасность, т. 11, № 1, 2002. С. 39-44.