

УДК 614.8

*Прусский А.В., адъюнкт, УГЗУ,  
Калугин В.Д., д-р. хим. наук, проф., УГЗУ,  
Войтов А.Ю., директор ООО НПП «Газтехника»*

## **ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ ПУТЕМ ФИКСИРОВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ГАЗОВЫМИ ПОЖАРНЫМИ ИЗВЕЩАТЕЛЯМИ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СПИРАЛЕВИДНОГО ТИПА**

В работе на основе собственных экспериментальных результатов установлена возможность использования для предупреждения чрезвычайных ситуаций газовых пожарных извещателей с полупроводниковыми чувствительными элементами спиралевидного типа путем выявления начальной стадии процесса пиролиза древесины по фиксации концентраций газообразных продуктов.

**Постановка проблемы.** Предупреждение чрезвычайных ситуаций техногенного и природного характера путем сверхраннего обнаружения начальной стадии пиролиза целлюлозосодержащих материалов по фиксации концентраций газообразных продуктов газовыми пожарными извещателями с полупроводниковыми чувствительными элементами спиралевидного типа.

**Анализ последних исследований и публикаций.** В последние годы вопросу сверхраннего обнаружения первичной стадии пиролиза целлюлозосодержащих материалов (древесина, бумага, хлопок, льняные ткани и т.д.) по выявлению микроконцентраций продуктов термической деструкции этих материалов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ) уделяется все больше внимания [1,2]. При этом для этих целей предлагается использовать газовые пожарные извещатели (ГПИ), которые способны обнаружить горение целлюлозных материалов на начальной стадии – стадии термического разложения горючих материалов [1,2]. Именно на этой стадии развития чрезвычайной ситуации можно автоматически отключить электрооборудование по сигналу с газового пожарного извещателя, а также применить адекватные меры по ее ликвидации, что приводит, в конечном итоге, к резкому снижению материального ущерба. При этом авторы [1,2] предлагают использовать ГПИ с плоски-

Прусский А.В., Калугин В.Д., Войтов А.Ю.

ми полупроводниковыми чувствительными элементами за счет их достаточно высокой чувствительности, селективности, быстродействия и дешевизны по сравнению с другими видами газовых сенсоров (термокаталитические, термокондуктометрические, электрохимические, оптические и т.д.). Однако в [3,4] показано, что наибольшую чувствительность среди полупроводниковых сенсоров различной конструкции имеет полупроводниковый чувствительный элемент спиралевидного типа, предлагаемый нами для ГПИ.

**Постановка задачи и ее решение.** Целью работы является экспериментальное подтверждение возможности использования газовых пожарных извещателей с полупроводниковыми чувствительными элементами спиралевидного типа для предупреждение чрезвычайных ситуаций путем выявления начальной стадии процесса пиролиза целлюлозосодержащих материалов по фиксации концентраций газообразных продуктов.

Сама древесина не способна гореть, горят лишь газообразные продукты ее термического распада (пиролиза), причем процесс горения носит приповерхностный характер.

В процессе нагрева древесины до высоких температур (свыше 100 °С) наблюдается термическое разложение ее, которое имеет отчетливо выраженный ступенчатый характер: а) при температуре 100-110 °С древесина высыхает (выделяется химически несвязанная вода в виде паров) и начинают выделяться летучие вещества, имеющие запах; б) при температуре 110-150 °С наблюдается потемнение древесины и более сильное выделение летучих веществ; в) при температурах 150-230 °С появляется коричневатый окрас древесины в связи с ее обугливанием; г) при 230-280 °С выделяется большое количество газообразных продуктов (процесс происходит даже без дальнейшего нагрева), самовоспламеняющихся на воздухе [5].

Таким образом, процесс термического разложения древесины протекает в две стадии: первая фаза имеет место примерно до температур 280 °С и происходит с поглощением тепла, вторая фаза – собственно процесс горения газообразных продуктов пиролиза происходит благодаря экзотермическим реакциям с выделением тепла [5].

Динамика выделения основных газообразных продуктов при термическом разложении древесины представлена в таблице 1 [5].

Из нее видно, что при температуре до 280 °С преобладает содержание CO<sub>2</sub> и CO, а при температурах > 280 °С их содержание уменьшается на фоне интенсивного выделения других газообразных продуктов пиролиза: H<sub>2</sub> и C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (в основном CH<sub>4</sub>).

**Таблица 1 – Зависимость содержания (об. %) основных газообразных продуктов термической деструкции древесины от температуры нагрева**

Температура, °С	150-200	200-280	280-380	380-500	500-700	700-900
CO <sub>2</sub> , об. %	68	66,5	35,5	31,5	12,2	0,4
CO, об. %	30,5	30,0	20,5	12,3	24,5	9,6
H <sub>2</sub> , об. %	0,0	0,2	5,5	7,5	42,7	80,7
Углеводороды (C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> ), об. %	1,5	3,3	36,5	48,7	20,4	8,7

С учетом вышеизложенного определение возможности использования газовых пожарных извещателей с полупроводниковыми чувствительными элементами спиралевидного типа для предупреждения чрезвычайных ситуаций проведено путем фиксации газообразных продуктов пиролиза горючих материалов (древесины). Для экспериментов выбрали два максимальных значения температуры, до которых проводили пиролиз древесины (110 и 160 °С). В этих температурных диапазонах (до 110 °С и до 160 °С) в основном выделяются CO<sub>2</sub> и CO (табл. 1). При 110 °С наблюдается пиролиз древесины, когда еще не выделяются основные горючие газы (H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>), вызывающие пламенное горение. Поэтому обнаружение этой стадии процесса горения является важной и актуальной задачей с точки зрения предупреждения чрезвычайных ситуаций.

**Методика проведения экспериментов. Обсуждение результатов.** Процесс пиролиза древесины проводили на установке, представленной на рис. 1.

Для измерения концентрации газообразных продуктов пиролиза древесины (CO<sub>2</sub> и CO) использовали функциональную схему газового пожарного извещателя с полупроводниковым чувствительным элементом спиралевидного типа (рис. 2).

Для проведения измерений величины аналитического сигнала ( $U_c$ ) использовали пять отработавших 2 года (№1-№5) и один новый (№6) полупроводниковые датчики спиралевидного типа

ГПИ. Определение массы навесок древесины проводили с помощью лабораторных весов RADWAG (model: THB-600, Max 600 g,  $d=0,01$  g). На каждом из шести сенсоров проводили по три измерения  $U_c$  в атмосфере газов пиролиза различных масс навесок древесины (0,33 гр.; 0,66 гр.; 1,00 гр.). Во всех опытах ток нагревателя ( $I_{нагр.}$ ) чувствительного элемента устанавливали с помощью преобразователя на уровне 38,8 мА, устанавливали фиксированное для каждого чувствительного элемента начальное напряжение. После каждого опыта тумблером «ток↔напряжение» преобразователя осуществляли десорбцию газов, адсорбированных на чувствительном элементе.

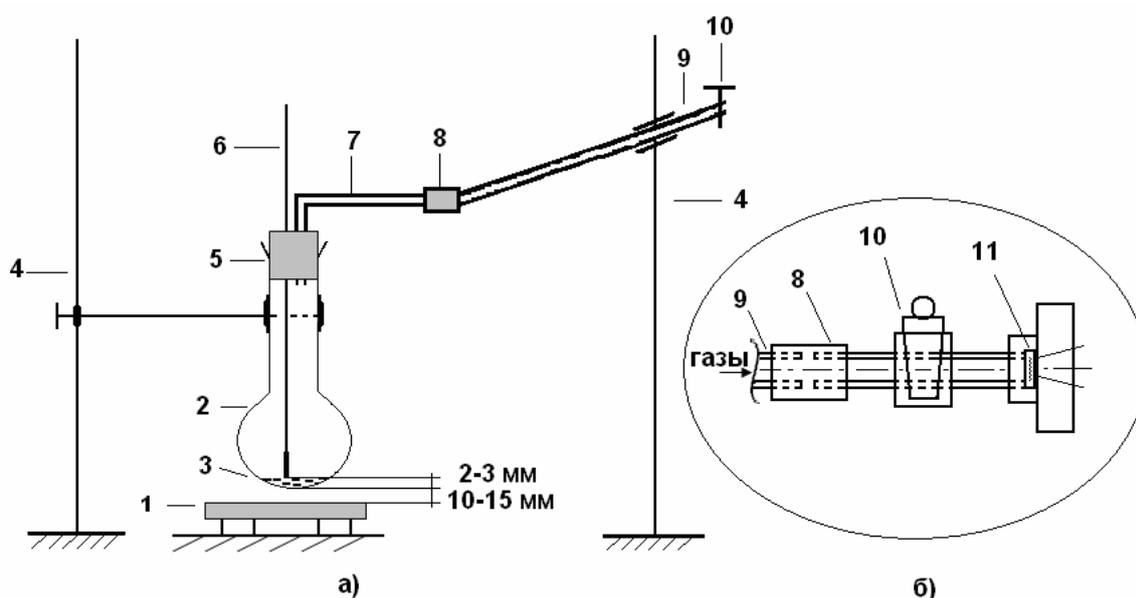
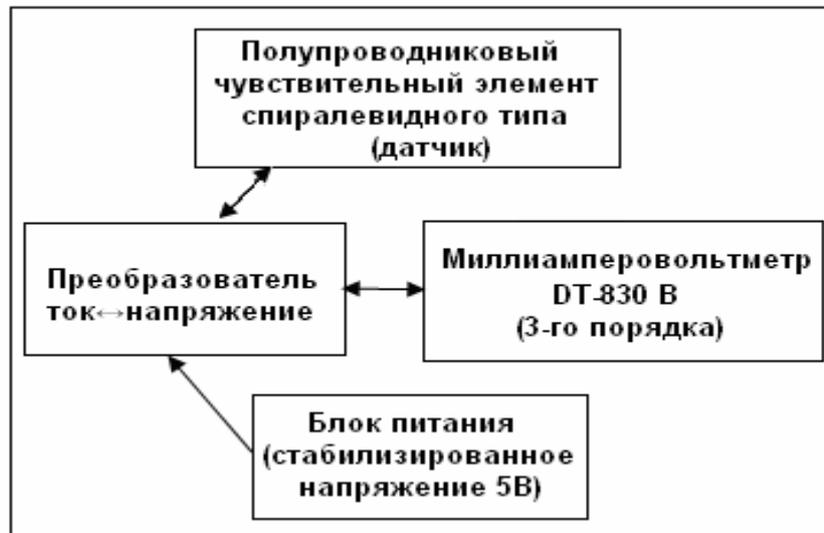


Рис. 1 – Схема лабораторной экспериментальной установки: а) генерация продуктов пиролиза древесины, б) фрагменты цепи измерителя газообразных продуктов пиролиза древесины: 1 – печь электрическая лабораторная (ПВН, ГОСТ 1421-53); 2 – термостойкая стеклянная колба ( $V=700$  мл.); 3 – навески древесины (сосна); 4 – штатив; 5 - резиновая пробка; 6 – термометр (0-500 °С); 7 – стеклянная газоотводная трубка ( $l=250$  мм,  $d=3$  мм); 8 – резиновый переходник; 9 – стеклянная газоотводная трубка ( $l=500$  мм,  $d=10$  мм); 10 – двухходовой кран; 11 – полупроводниковый датчик спиралевидного типа ГПИ



**Рис. 2 – Функциональная схема газового пожарного извещателя с полупроводниковым чувствительным элементом спиралевидного типа для измерения концентрации газообразных продуктов пиролиза древесины ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ )**

Для этого увеличивали ток нагревателя (спираль: Ni-Cr) чувствительной массы сенсора до 40-41 мА и выдерживали в течение 5 секунд, а затем устанавливали значение тока – 38,8 мА, в результате чего прибор был готов к следующему циклу измерений. Все элементы экспериментальной установки (стеклянная колба, термометр, резиновая пробка, газоотводные стеклянные трубки и резиновые переходники) промывали хромовой смесью и дистиллированной водой. После сушки всех элементов установки пиролиза и контроля начальных параметров электрической схемы ГПИ проводили следующие опыты. Все опыты проводили в вытяжном шкафу.

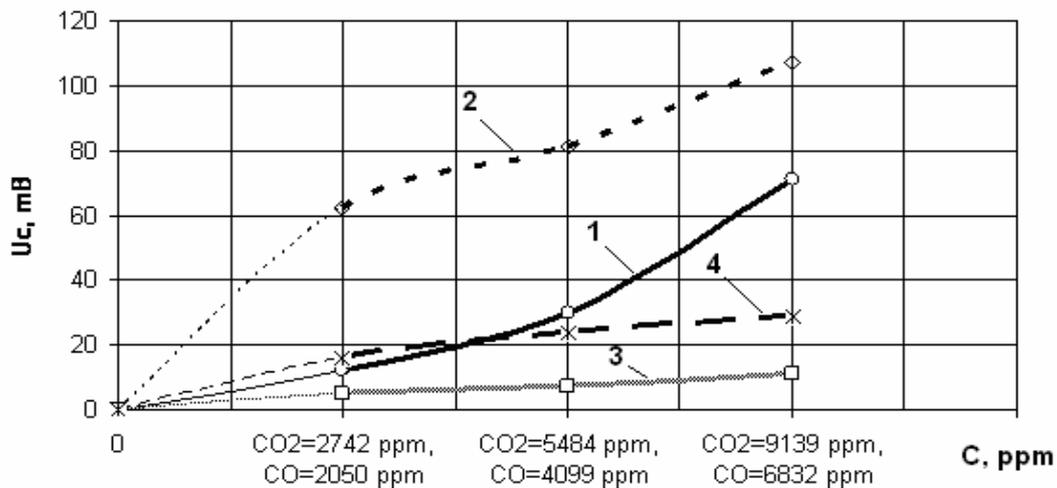
На основе химической реакции процесса термической деструкции (пиролиза) навесок древесины был произведен расчет концентраций газообразных продуктов –  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  на объем колбы (700 мл.) при температурах 110 и 160 °С. Предварительные опыты показали, что в результате пиролитического разложения навесок целлюлозы (древесины) при температурах 110 и 160 °С в газообразное состояние переходит лишь до 10 % мас. навески. Расчеты объемных концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  с учетом данных таблицы 1 показали, что даже при пиролизе навесок древесины с очень малой массой (0,33 – 1,00 г.) достигаются очень высокие концентрации газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Результаты расчетов сведены в таблицу 2.

Таблиця 2 – Объемные концентрации CO<sub>2</sub> и CO при пиролизе древесины (сосна) при различных температурах

Масса продуктов пиролиза, г.	Температура пиролиза, °С	CO <sub>2</sub> , ppm	CO, ppm
0,03	110	823	615
0,06		1645	1230
0,1		2742	2050
0,03	160	2742	2050
0,06		5484	4099
0,1		9139	6832

В экспериментах этого цикла поставлена задача установления качественной зависимости величины аналитического сигнала ГПИ ( $U_c$ ) от больших концентраций смеси пиролитических газов (CO<sub>2</sub> и CO). Для этого предварительно подготовленные по методике навески древесины помещали в стеклянную колбу и нагревали до установленной температуры 160 °С – температуры максимального выделения пиролитических газов CO<sub>2</sub> и CO (табл. 1), которые за счет тепловых конвективных потоков и диффузии распространялись по всей колбе и газоотводным трубкам до перекрытого двухходового крана (рис. 1). После открытия двухходового крана (рис. 1 б) проводили замеры падения напряжения ( $U_c$ ) на полупроводниковом датчике спиралевидного типа. Одновременно с этим включался секундомер. Время начала срабатывания датчика определяли по началу падения напряжения. Величину аналитического сигнала (падение напряжения на чувствительном элементе) измеряли с помощью миллиамперовольтметра через установленные промежутки времени 5 и 20 секунд. Все полученные данные заносили в таблицу для последующего анализа, обработки и графического представления (рис. 3 и 4).

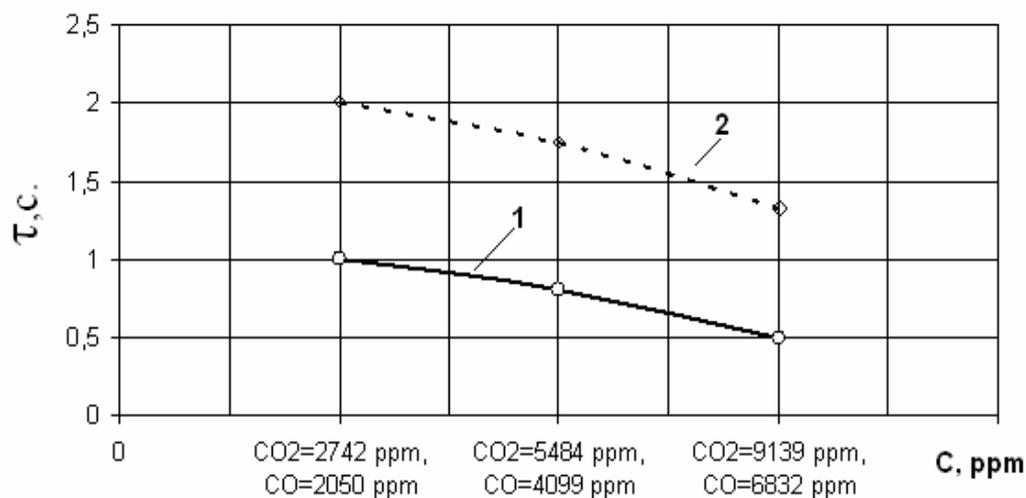
Из рис. 3 видно, что при увеличении концентраций CO<sub>2</sub> и CO аналитический сигнал полупроводниковых сенсоров возрастает, при этом время начала срабатывания датчиков снижается (рис. 4), что свидетельствует о том, что предложенный в работе полупроводниковый датчик спиралевидного типа действительно реагирует на газообразные продукты термической деструкции (пиролиза) древесины на начальной стадии процесса горения.



**Рис. 3 – Зависимость величины сигнала –  $U_c$  (мВ) датчика №6 и средней величины сигнала датчиков №1-5 от концентрации продуктов пиролиза –  $C$  (ppm): Датчики: 1,2 - №6; 3,4 - №1-5;  $\tau_{\text{измерений}}(с)$ : 1,3-5,0; 2,4-20,0;  $T_{\text{пиролиза}}=160$  °С**

Как указано в [5], при термическом разложении древесины в диапазоне температур 100-110 °С выделяются пары воды, которые находятся вместе с газообразными продуктами тления древесины (CO<sub>2</sub>, CO) и имеют повышенную температуру. Поэтому в работе проведены эксперименты по определению чувствительности полупроводникового датчика спиралевидного типа к влиянию температуры пиролиза и к парам химически несвязанной воды.

Для этого эксперименты проводили по указанной методике без использования навесок древесины, – т.е. на пустой стеклянной колбе, а также в колбе с 2 мл. дистиллированной воды. Нагрев в последнем случае проводили до полного испарения воды. При этом необходимо отметить, что взятое количество воды (2 мл.) намного превышает количество испаряющейся воды при пиролизе максимальной навески древесины 1,00 гр. Измерения проводили при температуре кипения дистиллированной воды (100 °С). В этом эксперименте после достижения температуры кипения воды источник теплового потока не убирался для обеспечения полного испарения воды. Все результаты этих экспериментов представлены в виде графических зависимостей на рис. 5.



**Рис. 4 – Залежність часу початку спрацювання –  $\tau$  (с) датчика №6 і середнього часу початку спрацювання датчиків №1-5 від концентрації продуктів піролізу –  $C$  (ppm): Датчики: 1-№6; 2-№1-5;  $T_{\text{піролізу}}=160$  °C**

Из рис. 5 видно, что полупроводниковый чувствительный элемент спиралевидного типа газового пожарного извещателя не чувствителен к воздействию температурного поля нагретых в результате пиролиза древесины газообразных продуктов, а также - к выделяющимся в процессе пиролиза древесины паров химически несвязанной воды, так как полученные значения падения напряжения ( $U_c$ ) находятся в пределах дрейфа значения установленного начального напряжения преобразователя (4,0 мВ). При этом, результаты, показанные датчиком №4 (рис. 5) можно объяснить неполной предшествующей выработкой чувствительной массы датчика по сравнению с массами датчиков №1-3 и №5.

Как показано в [5], термическая деструкция (пиролиз) древесины начинается при 100-110 °C, при этом концентрации (об.%), а также интенсивность выделения газообразных продуктов пиролиза значительно ниже, чем при температуре 150-160 °C. В связи с этим в работе дополнительно проведены исследования по определению чувствительности газового пожарного извещателя с полупроводниковым чувствительным элементом спиралевидного типа к более низким концентрациям газообразных продуктов (CO<sub>2</sub> и CO) раннего пиролиза древесины.

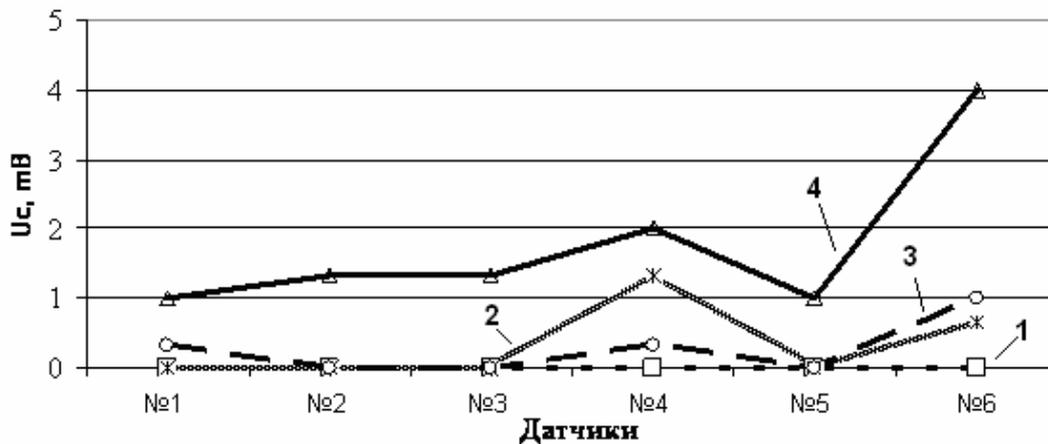


Рис. 5 – Среднее значение величины сигнала 6-ти (№1-5 и №6) датчиков на пустой колбе (1,2) и колбе с водой (3,4);  $\tau$  измерений, (с): 1,3-5,0; 2,4-20,0

Все опыты проводили по вышеуказанной методике. При этом предварительно подготовленные навески древесины помещали в стеклянную колбу и нагревали до установленной температуры 110 °С. Результаты этих экспериментов представлены в виде графических зависимостей (рис. 6 и 7).

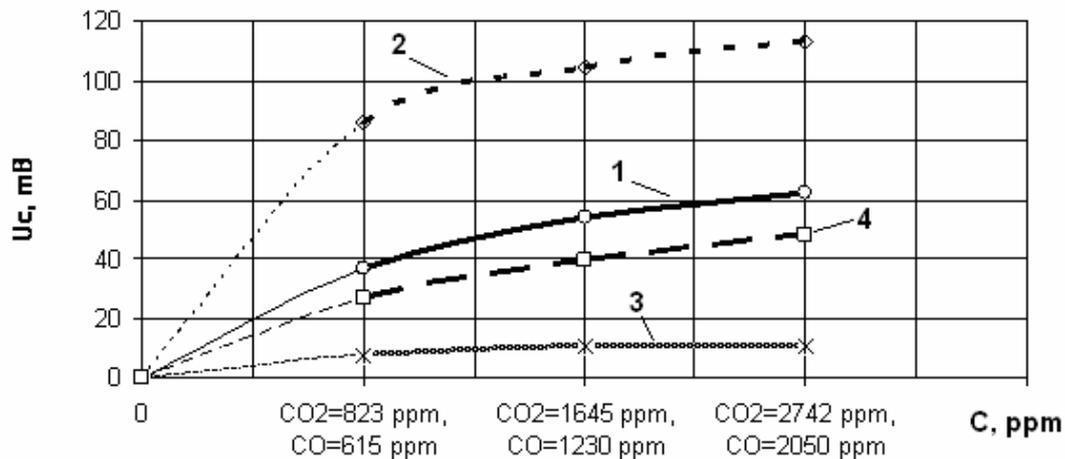


Рис. 6 – Зависимость величины сигнала –  $U_c$  (мВ) датчика №6 и средней величины сигнала датчиков №1-5 от концентрации продуктов пиролиза –  $C$  (ppm): Датчики: 1,2 - №6; 3,4 - №1-5;  $\tau_{\text{измерений}}$  (с): 1,3-5,0; 2,4-20,0;  $T_{\text{пиролиза}}=110$  °С

Как видно из рис. 6 и 7, результаты этих экспериментов аналогичны по своей динамике с результатами экспериментов при температуре 160 °С (рис. 3 и 4). Но, более высокие значения величин аналитического сигнала ГПИ в этих опытах (по сравнению с аналогичными зависимостями рис. 3 и 4) могут быть объяснены тем, что при меньших концентрациях  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  адсорбция их на чувствительной массе полупроводниковых датчиков ГПИ происходит с большей скоростью в объеме и на поверхности, в результате чего адсорбционное насыщение молекулами газов активной массы сенсора происходит за большее время [3],  $U_c$  возрастает (рис. 6 и 3), время начала срабатывания ГПИ (рис. 7) оказывается несколько выше, чем в случае рис. 4.

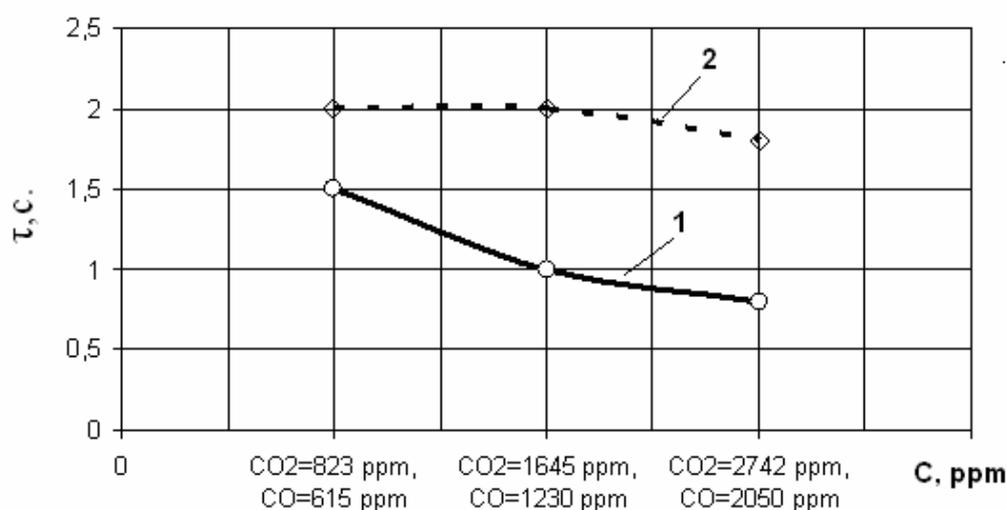


Рис. 7 – Зависимость времени начала срабатывания –  $\tau$  (с) датчика №6 и среднего времени начала срабатывания датчиков №1-5 от концентрации продуктов пиролиза –  $C$  (ppm): Датчики: 1-№6; 2-№1-5;  $T_{\text{пиролиза}}=110$  °С

Таким образом, проведены экспериментальные исследования по определению чувствительности газовых пожарных извещателей с полупроводниковыми чувствительными элементами спиралевидного типа к основным газообразным продуктам ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ) термической деструкции (пиролиза) древесины при температурах тления 110 и 160 °С, а также – к сопутствующим факторам процесса тления древесины (парам воды и повышенной температуре га-

зообразных продуктов пиролиза). Результаты экспериментов, представленные на рис. 3-7, свидетельствуют о селективности ГПИ с полупроводниковыми датчиками спиралевидного типа к указанным выше продуктам и факторам процесса пиролиза древесины. ГПИ не чувствительны к выделяющимся парам воды и к повышенной температуре газообразных продуктов пиролиза. При этом они очень чувствительны к газообразным продуктам начальной стадии процесса горения древесины ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ).

**Выводы.** На основе экспериментальных исследований по определению чувствительности и селективности газовых пожарных извещателей с полупроводниковыми чувствительными элементами спиралевидного типа на основные газообразные продукты ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ) и сопутствующие факторы (пары воды и повышенная температура газообразных продуктов) процесса термической деструкции древесины установлена возможность использования их для предупреждения чрезвычайных ситуаций путем выявления начальной стадии процесса пиролиза древесины по фиксации концентраций основных газообразных продуктов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Васильев, И.М. Олихов, А.В. Соколов. Газовые сенсоры для пожарных извещателей. // Электроника: Наука, Технология, Бизнес, 2005, №2 – С. 24-27.
2. А.В. Федоров, А.А. Лукьяненко, А.В. Соколов. Экспериментальные исследования полей концентраций водорода и оксида углерода на ранней стадии пожара в помещениях и определение рациональных мест установки газовых пожарных извещателей // Пожаровзрывобезопасность. – 2006, №3 – С. 74 – 84.
3. А.В. Прусский, С.Е. Кальний, В.Д. Калугин. Модель напівпровідникового фрактального чутливого елемента давача газосигналізатора пожежовибухонебезпечних газів та парів токсичних органічних речовин // Проблеми пожарной безопасности. Вып. 18-Харьков: Фолио, 2005. – С. 128 – 132.
4. Напівпровідникові сенсори: Теорія, конструкція, застосування / Буданов П.Ф., Даник Ю.Г., Заславська О.Ю., Калугин В.Д., Карпенко В.І., Сергеев А.В. За ред. Ю.Г. Даника. - Харків: Вид-во Нац. ун-ту внутр. справ, 2001. - 252 с.
5. Таубкин С.И. Основы огнезащиты целлюлозных материалов. – М.: Изд-во Мин. коммун. хоз-ва РСФСР, 1960. – 346 с.