

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ

Л.В. Дашко,
научный сотрудник
НИЛ ЭКЦ
МВД России

А.В. Довбня,
старший эксперт отдела
взрыво- и пожарно-
технических экспертиз
УТЭ ЭКЦ МВД России

В.Ю. Ключников,
заместитель начальника
отдела взрыво- и пожарно-
технических экспертиз
УТЭ ЭКЦ МВД России

Г.В. Плотникова,
доцент кафедры ПТЭ ФГКОУ ВПО ВСИ МВД
России, кандидат химических наук, доцент

Приведены результаты выполненного литературного обзора на предмет применимости метода синхронного термического анализа для решения задач пожарно-технической экспертизы.

The results of the executed literary review about applicability of a method of the synchronous thermal analysis for the decision of problems fire-technical expert appraisal are resulted. as a result of the conducted research it has been established that the method of STA can be applied in fire-technical expert appraisal to definition of temperature of fusion and other phase transitions in substances and materials.*

За последние годы увеличилось количество пожаров в учреждениях с массовым пребыванием людей (дома престарелых, больницы, школы и т.п.). В связи с этим на разрешение пожарно-технической экспертизы органы следствия кроме вопросов об очаге и причине пожара стали выносить вопросы о скорости распространения горения, о пожароопасных свойствах строительных материалов, о наличии огнезащитной пропитки. То есть, вопросы, касающиеся таких параметров, которые могут оказать влияние на скорость наступления опасных факторов пожара, и, как следствие, на возможность эвакуации людей из зоны горения.

Для получения ответов на подобные вопросы в экспертной практике применяются разнообразные аналитические методы (ИК-спектроскопия, газовая и тонкослойная хроматография, ультразвуковая дефектоскопия), однако они не позволяют провести исследования в полном объеме.

Анализ научно-технической литературы показал, что решение обозначенных задач в экспертно-криминалистической деятельности возможно с помощью метода синхронного термического анализа (СТА) [1]. Вещество, исследованное с применением метода СТА, при соблюдении однотипности всех параметров термоаналитической съёмки, имеет вполне определенные

* Dashko L., Dovbnya A., Kluchnikov V., Plotnikova G. Application of methods of the thermal analysis by manufacturing fire-technical expert appraisals.

характеристики, по которым можно судить о возможных отклонениях в составе вещества или рецептуре его изготовления при сравнении с аналогом (прототипом). Оценка термической и химической устойчивости, динамики процессов разложения, дает возможность, как спрогнозировать поведение различных конструкционных материалов в условиях пожара, так и выявить температурные зоны пожара или преимущественное направление воздействия теплового потока.

До настоящего времени в экспертно-криминалистической службе МВД России метод СТА не применялся и каких-либо методических основ в области термического анализа, предназначенных для целей экспертно-криминалистической деятельности, разработано не было.

Термоаналитические методы служат для исследования химических реакций, фазовых и других физико-химических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях, или (в случае многокомпонентных систем) между отдельными соединениями. Термические процессы сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Превращение влечет за собой поглощение или выделение тепла. Такие тепловые эффекты могут быть обнаружены методом СТА. Превращение во многих случаях связано также и с изменением массы, которая с большой точностью может быть определена при помощи термогравиметрического метода.

В конце XX века проводились работы по использованию термогравиметрического и дифференциального термического анализа непосредственно для определения пожароопасных характеристик веществ и материалов [2]. Для этого выявлялись корреляционные связи общепринятых пожароопасных характеристик веществ, которые определялись с помощью стандартных методов, с характеристиками, полученными методом ТГА (термогравиметрический анализ) и ДТА (дифференциальный термический анализ). В частности, было предложено использовать метод ТГ и ДТА для определения температуры самовоспламенения углей и других углеродсодержащих материалов. Работы по экспериментальному обоснованию метода авторы проводили на приборе ТГ и ДТА типа "Линзцейз". Исследованию подвергались бурые каменные угли с различным содержанием углерода. Было установлено, что максимум на кривой $dT/T = f(T)$ можно принимать за температуру самовоспламенения вещества. Данные температуры, полученные при анализе кривой ДТА (табл. 1) меньше, чем определенные обычным методом испытаний, но близки к ним. В частности, было предложено использовать метод ТГ и ДТА для определения температуры самовоспламенения углей и других углеродсодержащих материалов. Работы по экспериментальному обоснованию метода авторы проводили на приборе ТГ и ДТА типа "Линзцейз". Исследованию подвергались бурые каменные угли с различным содержанием углерода. Было установлено, что максимум на кривой $dT/T = f(T)$ можно принимать за температуру самовоспламенения вещества.

Значения температуры, полученные при анализе кривой ДТА (табл. 1) меньше, чем значения, определенные обычным методом испытаний, но близки к ним.

По сравнению с классическим методом определения, при котором температура самовоспламенения оценивается субъективно по появлению пламени или дыма, термодифференциальный метод более стабилен и более объективен в оценке этого параметра [1].

Таблица 1

Сравнительные данные по определению температуры самовоспламенения бурых и каменных углей методом ДТА и классическим методом (аппарат Феделера)

Образцы	Летучие в-ва, %	Углерод, %	Т. самовоспл., °С	
			ДТА	Класс, метод
1. Бурый уголь, лигниновый	58,15	57,25	210	250
2. Бурый уголь, блестящий	46,35	71,35	320	330
3. Каменный уголь, воспламеняющийся	43,25	73,85	340	350
4. То же	42,65	74,25	290	305
5. То же	41,35	75,65	285	315
6. Каменный уголь, газовый	40,27	76,28	270	295
7. Каменный уголь, коксующийся	39,64	77,64	280	290
8. То же	31,10	80,20	280	310

Определенную информацию дает и термогравиметрическая кривая (кривая убыли массы образца при нагревании). В работе [3] отмечаются достаточно близкие значения температуры воспламенения, определенной по стандартному методу для некоторых исследованных веществ и материалов, с температурой начала потери массы при термогравиметрических исследованиях. Температура же самовоспламенения близка к температуре потери 50 % массы образца (табл. 2).

Таблица 2

Показатели пожарной опасности и термогравиметрические параметры некоторых веществ и материалов

Наименование	Температура, °С			
	воспламенение	начала терм. разложения по кривой TG	самовоспламенения	потери 50% массы
Хлопок	210	260	407	328
Регенерат резины	310	280	410	460
Сера	207	210	232	290

Данные ТГА также использовались для оценки склонности веществ к самовозгоранию. Существует несколько методов экспериментальной оценки этого параметра, в том числе и усовершенствованный метод калориметрирования (УМК) Я.С. Киселева [4,5]. В работе [6] авторы определяли кинетические параметры процесса самовозгорания (энергию активации и предэкспоненциальный множитель) по результатам ТГА и сравнивали их с кинетическими параметрами, полученными методом УМК. Объектами сравнительного исследования были рыбная и крилевая мука, копровый жмых, хлопок, торф, бурый уголь. Анализ проводился на термоанализаторе фирмы "МОМ" в среде воздуха, при скорости нагрева 10 °С/мин. Образцы массой 100-200 мг помещали в керамический тигель. Расчет кинетических параметров осуществляли по методикам, используя для описания убыли массы вещества при пиролизе уравнение Аррениуса для реакции первого порядка [7,8]. Величины энергии активации, полученные по УМК, во всех случаях оказались выше аналогичных значений, определенных при помощи термоанализа, в среднем на 67 %. Авторы объясняют это особенностями проведения анализа (темп нагрева образцов, диапазон температур расчета параметров), а также формой керамического тигля, затрудняющей диффузию кислорода в материал. Последнее подтверждается тем, что наибольшая сходимость величин энергий активации ($dE=5-13\%$) наблюдается у хлопка и торфоматериалов, содержащих значительное количество собственного кислорода. У бурого же угля, горящего гетерогенно, затрудненный подвод кислорода и отвод продуктов сгорания сказался наиболее ощутимо ($E=22,0$ и $79,3$ кДж/моль, $d=262\%$) [9].

Одна из сфер применения дифференциального термического анализа при экспертизе пожаров - оценка возможности горения отдельных материалов, для которых такая возможность в условиях обычного пожара неочевидна, а также, определение теплоты сгорания отдельных материалов, как в абсолютных величинах, так и в сравнении друг с другом. Величины теплоты сгорания материалов и веществ используются, в частности, при расчете пожарной нагрузки в помещении, где произошел пожар. Пожарная нагрузка применяется для расчетов температурного режима пожара, а также построения зон распределения пожарной нагрузки и при установлении очага.

Возможность реагирования материала или продуктов термического разложения с кислородом воздуха определяется методом ТГ и ДТА по наличию экзоэффектов на кривой ДТА. По площади пика можно судить о величине экзоэффекта (в относительных единицах - единицах площади пика, отнесенных к массе анализируемой пробы) и сравнивать по этой величине различные материалы друг с другом.

При необходимости оценки теплоты сгорания материала по величине экзоэффекта на кривой ДТА не в относительных, а в абсолютных единицах (Дж/г), кроме исследуемой пробы, нужно проанализировать в тех же условиях эталон - вещество, при нагреве которого происходят реакции с известным тепловыделением. Как правило, в качестве эталонов используют индивидуальные вещества с известной теплотой плавления, например, бензойную кислоту.

В расчетах, где не требуется особой точности, можно использовать в

качестве эталона и самый распространенный вид пожарной нагрузки – древесину, обсчитав ее экзопик (площадь пика на кривой ДТА, характеризующий термоэффект). В случаях,, когда решается вопрос – могло ли находящееся в исследуемой зоне вещество выделить значительно больше (или меньше) тепла, чем обычные материалы (древесина) – достаточно сравнить это вещество и древесину по величине S/M , где M – навеска анализируемого вещества, г; S – площадь экзопика на кривой ДТА анализируемого вещества, $см^2$.

Таким образом, термоаналитические методы анализа можно применять при производстве пожарно-технических экспертиз для оценки возможности воспламенения веществ и материалов, теплоты сгорания, возможности распространения горения.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 526 с.
2. Parausani V., Barca Fr., Rizescu E., Determinarea punctelor de aprindere ale unor combustibili solizi prin metode de analizu termodifferentiala si termogravimetrica. Chimie Analitica. 1971. – P. 152-154.
3. Бушнев Г.В., Гитцович А.В. Исследование термических превращений легковоспламеняющихся твердых веществ. Пожарная безопасность водного транспорта. М.: ВНИИПО. 1989. – С. 25-29.
4. Кольцов К.С., Попов Б.Г. Самовозгорание твердых веществ и материалов и его профилактика. М.: Химия. 1978. 160 с.
4. Вогман Л.П., Горшков В.И., Дегтярев А.Г. Пожарная безопасность элеваторов. М.: Стройиздат. 1993. 288 с.
5. Киселев Я.С., Топорищев А.А. Компенсационное управление и его использование для прогноза самовозгорания целлюлозных материалов. Пожарная профилактика и математическая статистика в пожарной охране. М.: ВИПТШ. 1984. – С. 50-59.
6. Гитцови А.В. Романов Э.И. Применение дериватографии в исследованиях самовозгорания опасных грузов, перевозимых на судах. Предупреждение и тушение пожаров на судах. М.: ВНИИПО. 1990. – С. 62-66.
7. Зайков Г.Е. Кинетическое изучение деструкции и стабилизации полимеров. Успехи химии. 1975. – С. 1805-1808.
8. Клиссурский Д., Узуков И. Определение кинетики и механизма теплового разложения по данным ТГ-анализа. Химия и индустрия. 1983. – С. 146-147.
9. Зернов С.И. Техничко-криминалистическое обеспечение расследования преступлений, сопряженных с пожарами. Учебное пособие. М.: ЭКЦ МВД России. 1996. 128 с.