

Р. М. АСЕЕВА, д-р хим. наук, профессор, профессор Академии ГПС МЧС РФ, г. Москва, Россия

Б. Б. СЕРКОВ, д-р техн. наук, профессор, начальник Учебно-научного комплекса проблем пожарной безопасности в строительстве Академии ГПС МЧС РФ, г. Москва, Россия

А. Б. СИВЕНКОВ, канд. техн. наук, доцент, заместитель начальника Учебно-научного комплекса проблем пожарной безопасности в строительстве Академии ГПС МЧС РФ, г. Москва, Россия

УДК 699.8:614.8+544+630*3

ГОРЕНИЕ И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ

Рассмотрены физико-химические процессы горения древесины разных пород и определены ее пожароопасные свойства (воспламеняемость, распространение пламени, тепловыделение, дымообразующая способность и токсичность продуктов горения). Показана связь химического состава древесины с теплотой полного сгорания древесины и ее компонентов. Проведена оценка эффективности двух огнезащитных систем.

Ключевые слова: древесина; химический состав; горение; пожарная опасность; пиролиз; целлюлоза; гемицеллюлозы; лигнин; экстрактивные вещества; энергия активации; воспламенение; тепловыделение; распространение пламени по поверхности; дымообразующая способность; токсичность продуктов горения; огнезащита.

Введение

Лес служит сырьевым источником древесины, которая составляет большую часть фитосферы лесной экосистемы. Одной из важных причин возникновения лесных пожаров являются грозные разряды в облаках. Однако не менее значительную роль в этом играют и антропогенные воздействия (в среднем более 60 % пожаров от общего числа). При этом неосторожное обращение с огнем служит главной причиной 80–90 % так называемых антропогенных пожаров [1]. На возникновение и распространение лесных пожаров в большой степени влияют такие факторы, как влагосодержание лесных горючих материалов, метеорологические параметры атмосферной среды (температура, влажность, скорость ветра).

Есть много общего между закономерностями процессов возникновения и распространения лесных пожаров и пожаров в зданиях и сооружениях IV–V степеней огнестойкости с применением конструкций и строительных материалов из древесины. Эта общность обусловлена органической природой лесных горючих материалов и древесины как важной структурной составляющей древесных растений.

Целью статьи является рассмотрение физико-химических основ горения древесины как материала, широко используемого в строительной индустрии, а также анализ результатов экспериментального исследования показателей пожарной опасности этого материала, сравнение эффективности и механизма огнезащитного действия двух систем — пропиточного состава КСД-А (марка 1) и вспучивающегося покрытия на основе растительного сырья.

Физико-химические основы горения древесины

Древесина является типичным полимерным композиционным материалом, в котором при тепловом воздействии возможны реакции карбонизации с образованием нелетучего коксового слоя. Это сказывается на поведении материала при горении и динамике развития опасных факторов пожара (выделение тепла, дыма и токсичных газов).

Как и при лесных пожарах, главной причиной возникновения пожаров в зданиях и сооружениях согласно статистическим данным по России является неосторожное обращение с огнем. На втором месте стоит нарушение правил устройства и эксплуатации электрооборудования. Так, в 2005 г. почти каждый второй пожар возникал из-за неосторожного обращения с огнем и каждый пятый — из-за нарушения правил эксплуатации электрооборудования. Гибель людей на пожарах в 80 % случаев являлась следствием отравления организма токсичными продуктами.

Одним из важных факторов, определяющих пожарную опасность древесины, является ее способность к воспламенению и распространению горения при нагревании на воздухе.

Горение древесины представляет собой самоускоряющуюся экзотермическую химическую реакцию с кислородом, которая способна поддерживать себя и за счет обратной связи распространяться в пространстве. Но для инициирования этой реакции необходим первоначальный импульс внешней тепловой энергии. Переход от медленного процесса разложения древесного материала к режиму горения

соответствует условию, при котором скорость выделения тепла в результате химической реакции становится больше скорости тепловых потерь из зоны реакции.

Феноменологическую картину возникновения и развития процесса пламенного горения древесины можно представить следующим образом.

Под влиянием внешнего теплового потока, направленного к поверхности древесины за счет теплопроводности, излучения и (или) конвекции, материал нагревается. В сухом состоянии древесина характеризуется низкой газопроницаемостью и имеет структуру с преимущественно закрытыми порами, поэтому объемное взаимодействие с кислородом воздуха затруднено. При достижении достаточно высокой температуры на поверхности древесины начинается ее пиролиз с образованием летучих паров и газов, а также нелетучих продуктов разложения в конденсированном состоянии. Выделяющиеся газы и пары горючих продуктов смешиваются с воздухом в пограничном с поверхностью слое.

Когда содержание этой смеси начинает превышать нижний концентрационный предел воспламенения горючих веществ, происходит их воспламенение. Этот процесс может быть спонтанным или инициирован дополнительным небольшим источником зажигания, локализованным в пограничном слое. Таким “пилотным” источником может быть небольшое пламя газовой горелки, электрическая искра или раскаленная проволока. После воспламенения тепловой поток, направленный к поверхности древесины, является комбинацией внешнего и обратного тепловых потоков от возникшего пламени.

Способность поддерживать процесс горения за счет потока тепла от собственного пламени (q_{fl}) к близлежащему слою исходной древесины даже в

отсутствие первоначального внешнего нагрева (q_e) служит основой развития горения и распространения пламени по поверхности древесины.

Распространение пламени по поверхности материала рассматривается как непрерывно повторяющийся процесс воспламенения образовавшихся горючих летучих продуктов разложения древесины. Собственное пламя в этом случае служит не только источником нагрева примыкающих слоев древесины, но и локальным источником воспламенения летучих горючих газов и паров.

Химические и физические процессы, протекающие в газовой фазе (пламени), определяют многие характеристики пожарной опасности материалов, в том числе токсичность продуктов горения и дымообразующую способность.

В целом горение древесины можно представить в виде схемы (рис. 1).

В многостадийном процессе пламенного горения важными стадиями являются нагрев и разложение органического материала. Скорость его нагрева до температуры разложения зависит от теплофизических свойств, тесно взаимосвязанных со структурой древесины, а также от интенсивности внешнего теплового потока. Скорость разложения древесины при заданных условиях нагрева в значительной степени определяется химическим составом этого природного композита.

В строительстве в качестве несущих и ограждающих конструкций обычно используют древесину хвойных пород, а в качестве облицовочных и отделочных материалов — древесину лиственных пород.

По своей структуре древесина является анизотропным материалом, свойства которого различаются в продольном и поперечном направлениях относительно оси волокон.

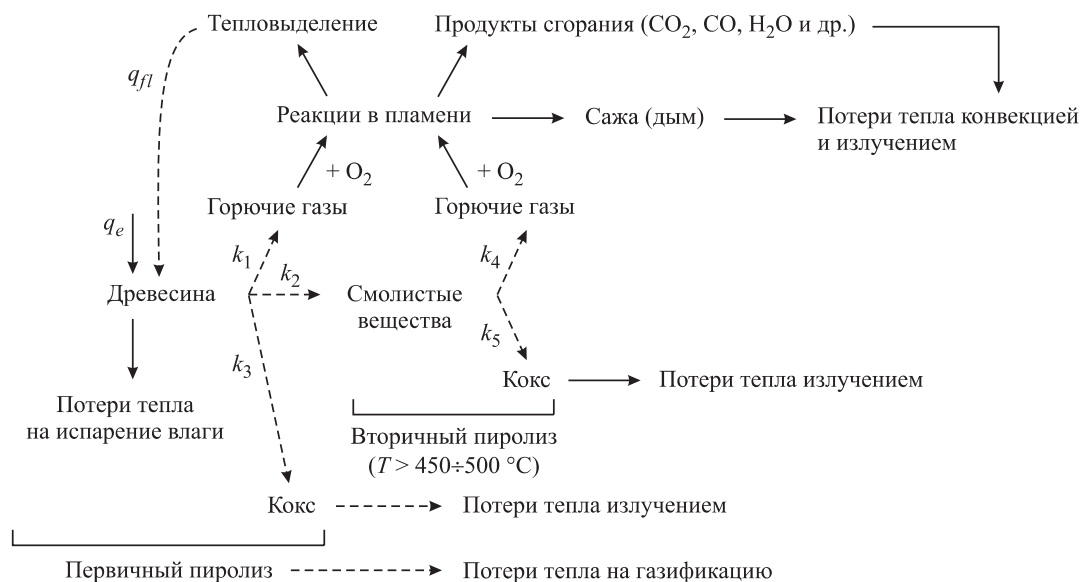


Рис. 1. Схема химических и физических процессов при пламенном горении древесины

Макро- и микроструктура древесины сказывается прежде всего на объемной массе (плотности) древесины. Для удобства сравнения древесины разных пород используют образцы либо абсолютно сухие, либо с одинаковой влажностью — 12 %.

По 12 %-ной нормализованной влажности древесину подразделяют на породы: с низкой (менее 540 кг/м^3), средней ($550\text{--}740 \text{ кг/м}^3$) и высокой (более 740 кг/м^3) плотностью. Самой низкой и самой высокой плотностью характеризуются произрастающие за рубежом породы бальза (120 кг/м^3) и бакаут (1300 кг/м^3). Среди российских пород очень малую плотность имеет древесина пихты сибирской из Восточной Сибири (346 кг/м^3), а наибольшую (970 кг/м^3) — березы железной из Приморского края [2].

Теплофизические свойства древесины сложным образом зависят от ее плотности, температуры, содержания влаги, химического состава, ориентации теплового потока относительно направления волокон. При нагревании образцов древесины в поперечном направлении к оси волокон коэффициент теплопроводности сухой древесины увеличивается от 0,1 до 0,2 Вт/(м·К) с изменением плотности от 350 до 700 кг/м^3 , а в продольном направлении — в 2–3 раза в зависимости от вида древесины [3].

Аналогичным образом изменяются удельная теплоемкость и показатель тепловой инерции. С повышением температуры до $250\text{--}290 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличивается как коэффициент теплопроводности, так и удельная теплоемкость древесины. Из-за адекватного изменения этих величин коэффициент температуропроводности практически не зависит от температуры в этом диапазоне, но является константой для каждого вида древесины. В отличие от коэффициента температуропроводности показатель тепловой инерции ($k\rho c$) зависит от температуры, а также от плотности древесины.

Химический состав органических составляющих любого композиционного материала, в том числе древесины, сказывается практически на всех свойствах композитов и характеристиках пожарной опасности. В составе древесины обычно выделяют четыре главных компонента: целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозу и экстрактивные вещества. Наличие минеральных веществ (менее 1 %) является результатом ассимиляции древесными растениями питательных и токсичных компонентов (в частности, соединений металлов) из окружающей среды — почвы, воздуха, дождевых осадков.

Содержание и соотношение основных компонентов неодинаковы в отдельных частях растений и зависят от разновидности и породы деревьев, региона их произрастания.

Вопреки принятому мнению, что содержание целлюлозы в древесине хвойных и лиственных пород в среднем составляет $(42 \pm 2) \%$, анализ последних данных и результатов собственных исследований приводит к выводу: содержание целлюлозы в древесине хвойных пород может изменяться от 32,5 до 55 %, лиственных — от 33,7 до 49 %.

Микрофибриллы целлюлозы обеспечивают устойчивость и механическую прочность оболочек растительных клеток, образующих волокнистый структурный каркас древесины. Дополнительным, упрочняющим стенки растительных клеток, веществом является лигнин. В древесине большинства хвойных растений наблюдается более высокое содержание лигнина ($(30 \pm 4) \%$) по сравнению с лиственными породами (менее 20–24 %).

В группу гемицеллюлоз входят олигомерные углеводы — пентозаны (преобладающие в древесине лиственных пород) и гексозаны (преобладающие в хвойных породах). В некоторых видах древесины их содержание может достигать 30–35 %.

Наконец, наиболее сложной по составу является группа экстрактивных веществ. В нее входят смеси низкомолекулярных органических соединений разных классов: терпены, многоатомные фенолы, сложные эфиры, смоляные и жирные кислоты, ненасыщенные углеводороды и спирты, воски, смолы и пр. Состав и содержание этих веществ, экстрагируемых из древесины водой или органическими растворителями, зависят от породы и разновидности древесины, условий произрастания древесных растений. Суммарное содержание экстрактивов из древесины разных пород может достигать 16–20 %.

Термодинамической характеристикой любого вещества является энтальпия (теплота) его полного сгорания. Основные компоненты древесины характеризуются разной теплотой полного сгорания, поэтому естественно было бы ожидать различий в значениях теплоты полного сгорания древесины разных пород.

Впервые этот вопрос был поднят в 1987 г. в работе R. H. White [4]. Автор определял содержание лигнина и экстрактивов, а также высшую теплоту полного сгорания Q_v (кДж/кг) древесины с помощью адиабатической кислородной калориметрической бомбы. Было получено эмпирическое уравнение с высоким коэффициентом корреляции 0,97 при анализе сухих образцов, свободных от экстрактивных веществ:

$$Q_v = 17612,472 + 85,364X_l, \quad (1)$$

где X_l — содержание лигнина, %.

По мнению R. H. White, на высшую теплоту полного сгорания древесины большое влияние должно

оказывать содержание экстрактивов, в частности терпенов и смол, в составе древесины [4].

При моделировании процессов возникновения и развития пожара, решении многих практических задач обеспечения пожарной безопасности объектов используют значения низшей теплоты полного сгорания, которые меньше стандартной энтальпии сгорания веществ на величину теплоты конденсации образующейся при сгорании воды.

Поскольку лигнин и экстрактивные вещества являются самыми высокоэнергетическими составляющими древесины, нами было учтено суммарное содержание этих компонентов при анализе их влияния на низшую теплоту полного сгорания древесины Q_n (кДж/кг). Значения последней определяли методом кислородной калориметрии по ГОСТ 147–74, а также по элементному составу и уравнению Д. И. Менделеева:

$$Q_n = 339,4C + 1257H - 108,9(O + N - S) - 25,1(9H + W), \quad (2)$$

где C, H, O, N, S — содержание соответствующих элементов, %;
 W — влажность, %.

Экспериментальные данные по химическому составу и теплоте полного сгорания были получены для 18 разновидностей древесины из средней полосы России и субэкваториального региона Вьетнама [5]. Помимо древесины хвойных пород, были изучены 6 образцов лиственной древесины с рассеянно-сосудистой структурой (бук, клен, береза, граб, осина, эвкалипт бачдан) и 6 образцов с кольцесосудистой структурой (дуб, ясень, два вида акации, каштан и ильм карагач). На рис. 2 показана зависимость низшей теплоты полного сгорания образцов древесины от суммарного содержания лигнина и экстрактивных веществ в химическом составе древесины.

Наблюдается линейная корреляция, описываемая уравнением

$$Q_n = 15,46 + 0,1(X_n + X_s), \quad (3)$$

где X_n и X_s — содержание соответственно лигнина Класона и экстрагируемых веществ в абсолютно сухой древесине, %.

Как видно из рис. 2, образцы с рассеянно-сосудистой структурой на корреляционной линии занимают среднее положение между хвойными и лиственными породами древесины с кольцесосудистой структурой. Полученная зависимость позволяет оценить вклад основных компонентов древесины в низшую теплоту полного сгорания древесины, а также рассчитать значения теплоты для смеси экстрактивов Q_n^3 и для гемицеллюлоз $Q_n^{ГЦ}$ из конкретных разновидностей древесины (табл. 1).

Значения низшей теплоты полного сгорания смеси веществ, экстрагируемых из разных видов



Рис. 2. Зависимость низшей теплоты полного сгорания образцов древесины от суммарного содержания лигнина и экстрагируемых веществ: 1 — ель; 2 — сосна; 3 — лиственница; 4 — кедр; 5 — бук; 6 — ясень; 7 — клен; 8 — дуб; 9 — береза; 10 — граб; 11 — осина; 12 — сосна тхонгкарибэ; 13 — ель ваншам; 14 — эвкалипт бачдан; 15 — акация кеотайтыонь; 16 — акация кеолай; 17 — каштан; 18 — ильм карагач

Таблица 1. Низшая теплота полного сгорания экстрактивов и гемицеллюлоз из древесины хвойных и лиственных пород

Разновидность древесины	Q_n^3 , кДж/г	$Q_n^{ГЦ}$, кДж/г
Ель (Россия)	39,1	14,11
Ель ваншам (Вьетнам)	33,78	12,40
Канадская ель	42,68	—
Сосна (Россия)	30,97	14,14
Сосна тхонгкарибэ (Вьетнам)	30,69	12,19
Лиственница (Россия)	28,39	14,69
Пихта (Россия)	36,64	13,88
Эвкалипт бачдан (Вьетнам)	31,56	13,87
Осина (Россия)	33,91	—
Тополь (Россия)	33,75	—
Акация кеотайтыонь (Вьетнам)	32,93	14,0
Акация кеолай (Вьетнам)	32,41	13,92
Бук (Россия)	32,06	—

древесины, неодинаковы. Значения Q_n^3 колеблются в пределах 28,39–42,68 кДж/г, что является следствием не только наличия в составе экстрактивов различных соединений, но и их разного соотношения. На примере ели можно увидеть влияние региона произрастания. Мало отличаются друг от друга значения теплоты полного сгорания гемицеллюлоз $Q_n^{ГЦ}$ из разных видов древесины.

Закономерности термического разложения древесины

Химический состав древесины сказывается на скорости ее разложения в целом. Основные компо-

ненты древесины отличаются по своей термостабильности и кинетическим параметрам разложения. Гемцеллюлозы активно разлагаются в температурном диапазоне 225–325 °С, целлюлоза — 325–375 °С. Потери массы лигнина происходят постепенно и особенно заметны в области температур 250–500 °С.

При анализе ТГ- и ДТГ-кривых потерь массы у образцов древесины с учетом содержания компонентов можно выделить зоны, связанные с динамикой их разложения (рис. 3) [6]. Эти температурные зоны в некоторой степени перекрываются, отражая долю участия в общих потерях массы других составляющих древесины.

Из-за разнообразия соединений, входящих в состав экстрагируемых компонентов, их низкой термостабильности и способности к испарению при температуре выше 200 °С труднее всего выделить зону, относящуюся именно к экстрактивам. По нашим данным соотношение между содержанием экстрактивов и гемцеллюлоз влияет на начальную температуру разложения древесины, положение и высоту максимума первого пика (чаще всего в виде плеча на ДТГ-кривой). Чем выше содержание экстрактивов, тем сильнее сдвигаются начало и положение максимума первого пика в сторону меньшей температуры, лучше проявляется сам пик, возрастает его высота. Эти факты подтверждают концепцию, что вещества, экстрагируемые из древесины, являются наименее термостабильными по сравнению с другими основными компонентами.

Следует отметить, что экстрактивы участвуют в образовании кокса и оказывают влияние на выделение дыма. Предварительное удаление экстрактивов путем соответствующей обработки древесины приводит к снижению общего выхода коксового остатка.

Наибольший вклад в образование кокса вносит лигнин благодаря наличию в его химическом строении ароматических ядер и ненасыщенных углеродных групп.

Типичная ДСК-кривая, получаемая при термическом анализе разложения древесины, представлена на рис. 4.

Первый эндопик (до 100 °С) обусловлен испарением влаги из образца, второй — термическим разложением древесины, на газификацию которой затрачивается теплота в количестве 584 Дж/г.

В окислительной среде экзотермическая реакция древесины с кислородом воздуха начинается при более низкой температуре с выделением большого количества тепла (5352 Дж/г у образца ели ваншам). К 450–470 °С происходит полная деструкция древесины. На первых этапах разложения на воздухе наблюдается также образование кокса. По нашим данным кинетические параметры термоокислитель-

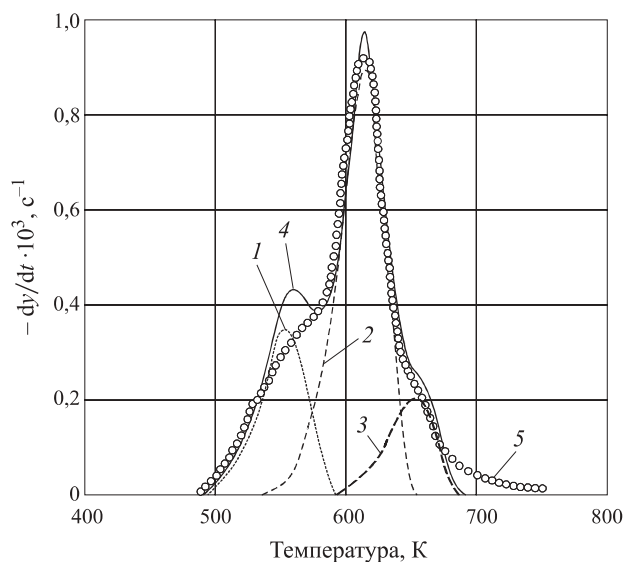


Рис. 3. ДТГ-кривая пиролиза древесины бука и температурные зоны ее отдельных компонентов при постоянной скорости нагрева 5 °С/мин: 1 — гемцеллюлоза (расчетная кривая); 2 — целлюлоза (расчетная кривая); 3 — лигнин (расчетная кривая); 4 — древесина (расчетная кривая); 5 — древесина (экспериментальная кривая)

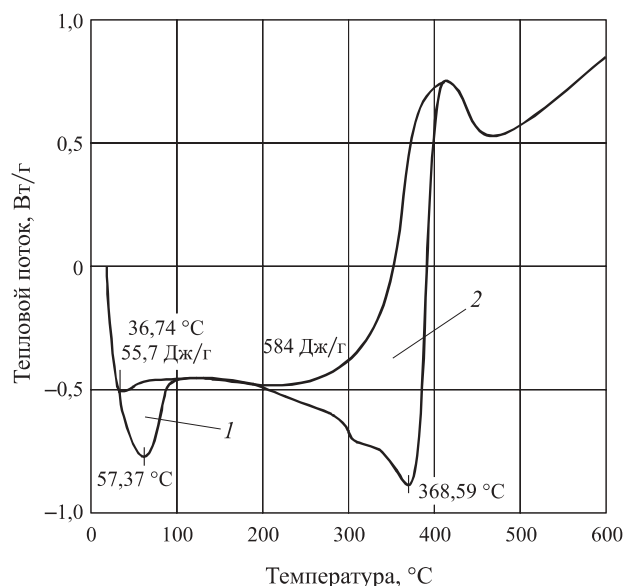


Рис. 4. ДСК-кривая разложения образца ели ваншам при его нагревании со скоростью 10 °С/мин в инертной атмосфере: 1 — эндопик выделения влаги; 2 — эндопик пиролиза

ного разложения разных пород древесины при степени разложения 20 % были довольно близкими. Эффективная энергия активации составляла 159,6–166,8 кДж/моль, а логарифмические значения предэкспоненциальных множителей ($\lg A$) изменялись в пределах 13,6–14,73 мин⁻¹. С увеличением степени превращения α до 60 % значения эффективной энергии активации $E_{эф}$ возрастали, и особенно заметно у лиственных пород древесины (рис. 5).

По-видимому, значения $E_{эф}$ при больших степенях разложения древесины отражают индивидуальное участие в этом процессе компонентов древесины и вклад в него энергетики окисления коксового остатка. Можно сделать вывод, что кокс, образующийся при разложении древесины хвойных пород, больше склонен к окислению, чем кокс древесины лиственных пород.

На рис. 6 приведены типичные кривые скорости потерь массы древесины при действии внешнего радиационного теплового потока постоянной плотности, полученные в условиях испытания на стандартной установке (по ГОСТ 30402–96). В качестве примера приведены результаты испытания образцов древесины хвойной и лиственной пород из субэкваториального региона Вьетнама.

Наблюдается двухстадийный характер изменения скорости потерь массы. Первая стадия связана непосредственно с пиролизом компонентов древесины и образованием углистого продукта на ее поверхности (ниспадающая ветвь первого пика), вторая — с окислением и выгоранием кокса. Первая и вторая стадии у древесины хвойных пород начинаются раньше по сравнению с лиственной древесиной. Максимальные значения массовой скорости выгорания древесины и кокса выше у образцов хвойной породы.

Различия в химическом составе и структуре древесины лиственных и хвойных пород оказывают заметное влияние на темп образования и толщину поверхностного коксового слоя (рис. 7). При пиролизе древесины лиственных пород образуется кокс с меньшей толщиной, но более плотной структурой.

Средняя скорость обугливания древесины зависит от интенсивности внешнего теплового потока. Как видно из рис. 7, скорость обугливания еловой и сосновой древесины при тепловом потоке 40 кВт/м²

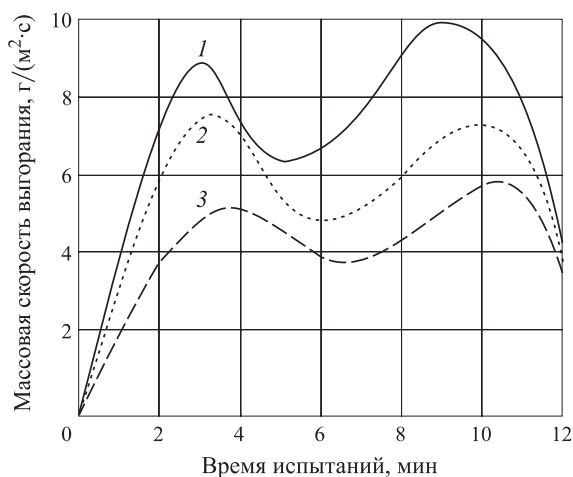


Рис. 6. Изменение массовой скорости выгорания древесины различных видов во время испытания при плотности внешнего теплового потока 40 кВт/м²: 1 — сосна тхонгкарибэ; 2 — ель ваншам; 3 — акация кеотайтыонь

составляет 1,7–1,5 мм/мин, а березы и дуба в тех же условиях — 1–0,8 мм/мин. По другим данным скорость обугливания древесины лиственных пород при тепловом потоке 50–75 кВт/м² может достигать 0,7–0,9 мм/мин, а обугливание древесины хвойных пород — протекать со скоростью 1,1–1,8 мм/мин. Скорость обугливания влажных образцов древесины всегда меньше скорости обугливания абсолютно сухих.

Моделированию пиролиза полимерных материалов карбонизирующегося типа в условиях горения с учетом химических и физических процессов стали уделять особое внимание лишь в последние годы. Для анализа процессов пиролиза и обугливания древесины было предложено несколько десятков моделей разной степени сложности и детализации физических факторов и химической кинетики.

Заслуживает внимания численная математическая модель, в которой учтена энергетика всех про-

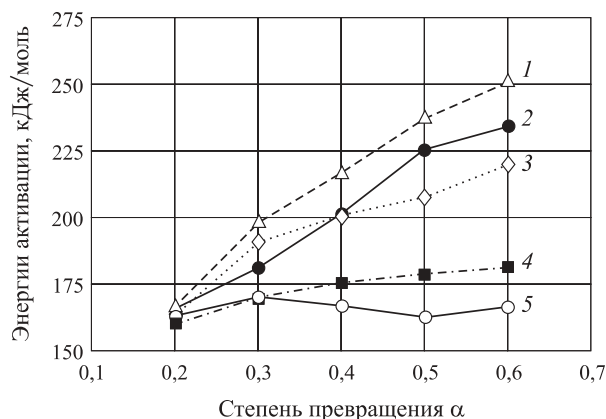


Рис. 5. Зависимость эффективной энергии активации термоокислительного разложения древесины от степени превращения: 1 — эвкалипт бачдан; 2 — акация кеотайтыонь; 3 — акация кеолай; 4 — ель ваншам; 5 — сосна тхонгкарибэ

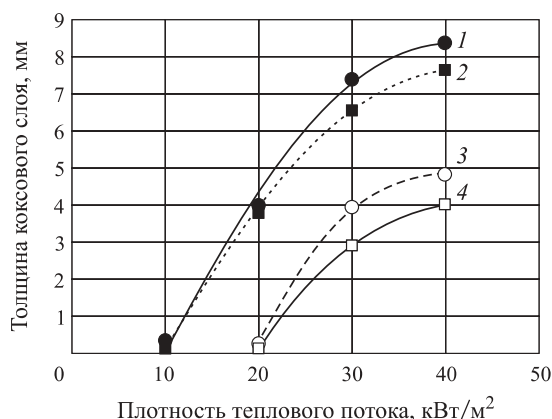


Рис. 7. Влияние плотности радиационного теплового потока на толщину коксового слоя при пламенном горении образцов древесины в течение 5 мин: 1 — ель; 2 — сосна; 3 — береза; 4 — дуб

цессов, а также кинетика первичных и вторичных химических реакций пиролиза древесины по схеме, показанной на рис. 1 [7].

Для инженерной практики и научных исследований в области пожарной безопасности в строительстве особый интерес представляют интегральные модели [8]. По существу, это — тепловые модели, в которых игнорируется механизм и кинетика химических реакций. Полагают, что пиролиз древесины начинается сразу после достижения определенной температуры на ее поверхности.

Влияние породы и вида древесины на характеристики воспламенения

Исследования радиационного пилотного воспламенения древесины разных пород показали, что большое влияние на время задержки воспламенения оказывают плотность и теплофизические свойства материала. Однако условия проведения эксперимента (ориентация образцов, их размер, толщина, влажность, тип источника внешнего нагрева, скорость потока воздуха и др.) могут сказываться на характеристиках воспламенения древесины.

Простые тепловые модели в сочетании с базовым критерием — достижением критической температуры на поверхности материала — выявили функциональные зависимости времени задержки воспламенения от плотности внешнего теплового потока, теплофизических свойств и толщины материала.

Для трех категорий материалов по толщине получены следующие уравнения для определения времени задержки воспламенения t_{ign} [9]:

- для термически толстых материалов, физическая толщина которых больше размера прогреваемого слоя (образцы толщиной более 15–20 мм):

$$t_{ign} = \pi k \rho c (T_{ign} - T_0)^2 / (4q^2); \quad (4)$$

- для термически тонких материалов, физическая толщина которых меньше толщины прогреваемого слоя (образцы толщиной 1–2 мм):

$$t_{ign} = \rho c L_0 (T_{ign} - T_0) / q; \quad (5)$$

- для образцов с промежуточной толщиной:

$$t_{ign} = \rho c (kL_0)^{1/2} \{ (T_{ign} - T_0) / q \}^{3/2}, \quad (6)$$

где k — теплопроводность материала;
 ρ — плотность материала;
 c — удельная теплоемкость материала;
 T_{ign} и T_0 — температура поверхности материала соответственно при воспламенении и начальная;
 q — плотность теплового потока;
 L_0 — толщина образца.

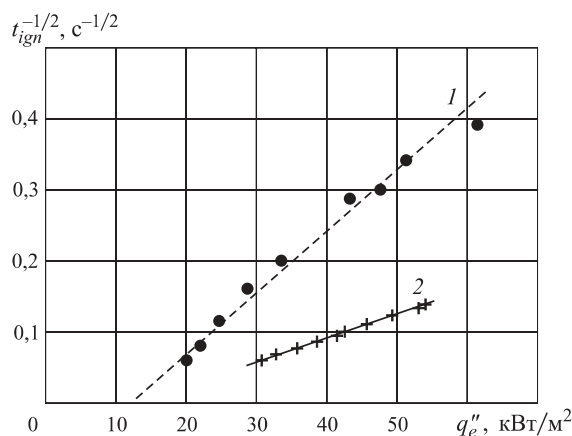


Рис. 8. Зависимость времени до воспламенения образцов древесины сосны (1) и клена (2) от плотности внешнего радиационного теплового потока

Таблица 2. Критические параметры воспламенения древесины хвойной и лиственной пород

Порода	Показатель	
	$q_{ing,cr}''$, кВт/м²	T_{ign} , °C
Сосна российская	12,5	340,0
Сосна тхонгкарибэ	10,8	387,7
Ель ваншам	9,7	370,1
Эвкалипт бачдан	14,3	335,7
Акация кеолай	6,5	319,8
Акация кеотайтыонь	7,0	308,9

Представляя опытные данные как функцию t_{ign} от q , определяют значение критического теплового потока воспламенения q_{cr}'' по пересечению полученной прямой с абсциссой, а тепловую инерцию $k\rho c$ — по наклону этой прямой.

На рис. 8 показана зависимость времени задержки воспламенения древесины от внешнего теплового потока, а в табл. 2 — значения критического теплового потока воспламенения для разных видов древесины.

Тепловыделение при горении древесины

При пожаре источником энергии служит выделение тепла в результате химической реакции окисления топлива, основное свойство которой выражено экспоненциальной зависимостью ее скорости от температуры по закону Аррениуса. Многие показатели пожарной опасности напрямую зависят от скорости выделения тепла при горении древесины или взаимосвязаны с ней (например, скорость распространения пламени, образование дыма и токсичных продуктов). Развитие пожара в помещениях разного типа обусловлено характером динамики изменения интенсивности тепловыделения. Скорость теп-

ловыделения при горении Q'' (кВт/м²) в расчете на единицу площади поверхности равна:

$$Q'' = \eta m'' \Delta H_c, \quad (7)$$

где η – коэффициент полноты сгорания;
 m'' – массовая скорость выгорания с единицы площади поверхности, г/(м²·с);
 ΔH_c – низшая теплота полного сгорания топлива, кДж/г.

Для определения тепловыделения нами был использован проточный калориметр OSU марки HRR-3 фирмы “Atlas” (США). Образцы древесины имели размер 150×150×(10...20) мм.

Типичные кривые скорости тепловыделения при горении древесины в зависимости от плотности внешнего теплового потока показаны на рис. 9. Для них характерно наличие двух пиков, отражающих тепловыделение при пламенном и тлеющем процессах горения.

Содержание влаги в образцах древесины сказывается на динамике тепловыделения (рис. 10). С повышением содержания влаги замедляется воспламенение, уменьшается максимальная скорость выделения тепла (СТВ_{макс}) как на первой, так и на второй стадии процесса. Значительно возрастает время достижения пиковых значений тепловыделения $\tau_{макс}$. Снижается общее тепловыделение за определенный период (ОТВ_τ).

В табл. 3 представлены результаты, показывающие влияние разновидности древесины на характеристики тепловыделения при ее горении.

Образцам древесины хвойной породы присущи более короткие времена воспламенения и достижения пикового значения на первой стадии пламенного горения по сравнению с образцами лиственной породы. Общее тепловыделение за первые 2 мин процесса горения у образцов древесины ели выше, чем у сосны, а у березы выше, чем у дуба. При этом

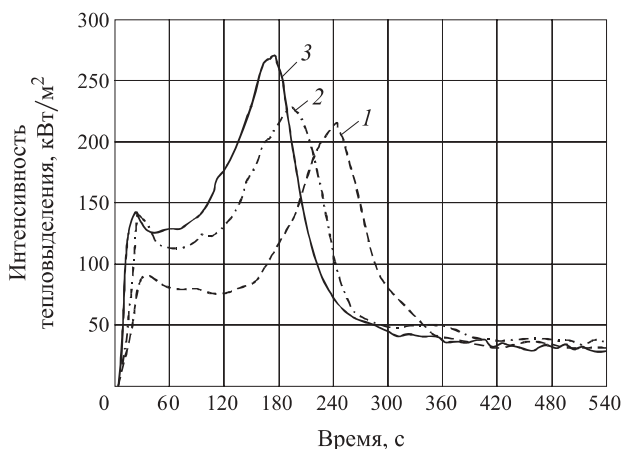


Рис. 9. Влияние плотности внешнего теплового потока на интенсивность тепловыделения при горении древесины ели: 1 — 20 кВт/м²; 2 — 35 кВт/м²; 3 — 52 кВт/м²

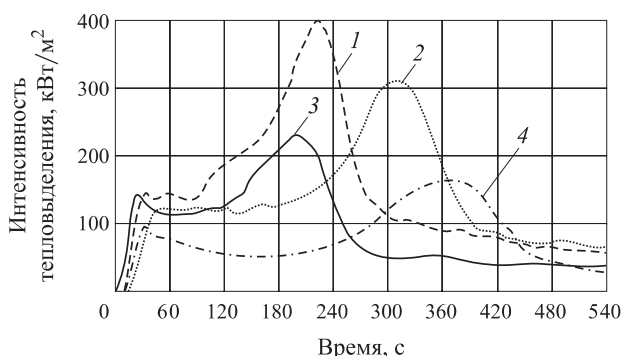


Рис. 10. Влияние содержания влаги в образцах древесины березы (1, 2) и ели (3, 4) на скорость тепловыделения при $q_e'' = 35$ кВт/м²: 1, 3 — $W = 7\%$; 2, 4 — $W = 14\%$

самые низкие значения общего тепловыделения наблюдаются в случае горения древесины сосны, а самые высокие — древесины березы. По-видимому, многие эффекты по тепловыделению являются следствием разной динамики обугливания древесины разных видов, структурных особенностей поверхностных слоев кокса, их способности к окислению.

Таблица 3. Влияние разновидности образцов хвойных и лиственных пород древесины, а также плотности внешнего теплового потока на характеристики тепловыделения

Образец			q_e'' , кВт/м ²	$\tau_{в}$, с	$\tau_{1макс}$, с	СТВ _{1макс} , кВт/м ²	$\tau_{2макс}$, с	СТВ _{2макс} , кВт/м ²	ОТВ _{2мин} , кВт·мин/м ²
Порода	ρ , кг/м ³	W , %							
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	137,0	247	247,3	202,0
Береза	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

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 сказываются на характеристиках распространения пламени.

Влияние разновидности древесины в некоторой степени прослеживается при рассмотрении значений так называемого индекса распространения пламени (ИРП).

ИРП согласно ГОСТ 12.1.044–89 является комплексным показателем, поскольку при его расчете, помимо скорости распространения пламени на отдельных участках поверхности образца и предельного расстояния распространения, используют также данные о максимальной температуре отходящих дымовых газов и времени ее достижения. Материалы с ИРП ≤ 20 относят к медленно распространяющимся пламя, с ИРП > 20 — к быстро распространяющимся пламя. Все разновидности древесины относятся к последней группе материалов. Их индекс обычно превышает 55. Так, образцы сосны из разных районов Подмосковья имели ИРП = $55 \div 67$.

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

В табл. 4 представлены значения ИРП, полученные по методу ASTM E84 для необработанных образцов древесины толщиной 19–25 мм [10].

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 табл. 4, имеют более низкие значения ИРП и относятся ко II классу. Можно предположить, что это связано с отсутствием или низким содержанием энергоемких экстрактивных веществ в химическом составе образцов указанных видов древесины. Например, хорошо известно, что древесина красного канадского кедра с плотностью 350 кг/м^2 практически не содержит смолистых экстрактивных веществ.

Таблица 4. Влияние вида древесины хвойных и лиственных пород на ИРП

Вид древесины	ИРП	Класс по способности распространять пламя
Красный кедр	69	II
Желтый кедр	78	III
Кипарис	145–150	III
Ель дугласия	70–100	II–III
Ель серебристая	69	II
Ель белая	65	II
Сосна белая	75–82	III
Сосна Lodgepole	98	III
Сосна Ponderosa	105–230	III
Лиственница	55–74	II
Секвойя	70	II
Береза	80–110	III
Дуб красный	100	III
Дуб белый	100	III
Клен	104	III
Липа	130–140	III
Тополь	170–185	III
Ольха	104	III
Орех грецкий	130–140	III
Камедное дерево	140–155	III
Асбоцемент	0	I
Гипсокартон	10–15	I

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 [11].

Исследование скорости распространения пламени по горизонтальной поверхности древесины в зависимости от плотности радиационного внешнего теплового потока (рис. 11) также показывает влияние вида древесины на этот показатель.

Одной из важных характеристик способности материалов распространять пламя по поверхности является значение минимального (критического) внешнего теплового потока $q_{\text{рп min}}$, ниже которого распространение пламени по поверхности невозможно. Это значение для термически толстых образцов древесины определяют по пересечению экспериментально полученных прямых в координатах рис. 11 с осью абсцисс. Так, древесина сосны имеет более высокое значение $q_{\text{рп min}}$, чем образец лиственницы.

При изучении скорости распространения пламени по поверхности образцов древесины разных видов из Новой Зеландии по методу ASTM E1321,

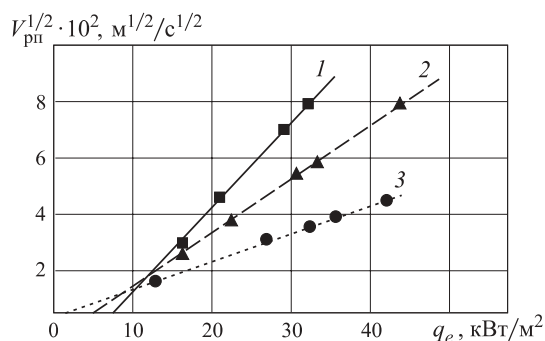


Рис. 11. Зависимость скорости распространения пламени по поверхности древесных образцов от плотности внешнего радиационного теплового потока: 1 — сосна; 2 — ДВП; 3 — лиственница

известному как метод LIFT (Lateral Ignition and Flame Transport), было установлено, что значение $q_{\text{рп min}}$ было самым низким (2,2 кВт/м²) 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 $q_{\text{рп min}} = 4,4\div 4,5$ кВт/м². Древесина дакридиума кипарисового из рода кипарисов с высокой объемной плотностью (660 кг/м³) имела значение $q_{\text{рп min}} = 7,6$ кВт/м² и обнаруживала значительное обугливание еще до достижения предельного расстояния распространения пламени [12].

Экспериментальные исследования древесных материалов, проведенные с помощью разных методов, показали, что скорость распространения пламени по поверхности существенно зависит от толщины образца, его ориентации в пространстве, а также от 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 противотоком 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, и ее решение требует, по меньшей мере, двумерной постановки анализа: движения пламени в продольном и поперечном направлениях к поверхности материала. При этом в карбонизирующемся материале приходится рассматривать про-

цессы в двух конденсированных фазах — исходной матрице и коксовом слое. Под воздействием 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, протекающие при горении материала, и, в конечном счете, — на скорость распространения пламени.

В фундаментальной работе Де Риса [13] для материалов, полностью разлагающихся при пиролизе, были получены уравнения скорости распространения пламени навстречу потоку окисляющего газа:

- по термически тонким материалам:

$$V_{\text{рп}} \approx \sqrt{2} k_g (T_f - T_v) / [\rho_s c_{ps} \tau (T_v - T_0)]; \quad (8)$$

- по термически толстым материалам:

$$V_{\text{рп}} \approx \frac{V_a \rho_g c_{pg} k_g (T_f - T_v)^2}{\rho_s c_{ps} k_s (T_v - T_0)^2}, \quad (9)$$

где k_g — теплопроводность газовой фазы;

τ — толщина образца материала;

V_a — скорость натекающего потока воздуха;

индексы g и s относятся соответственно к газовой и твердой фазам.

Как следует из формул (8) и (9), скорость распространения пламени зависит от толщины для термически тонких материалов и не зависит от толщины, но прямо пропорциональна скорости натекающего потока окислителя для 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 посвящено моделированию распространения пламени по поверхности полимерных материалов карбонизирующегося типа.

Упрощенная модель распространения пламени по поверхности целлюлозного карбонизирующегося материала навстречу потоку воздуха рассмотрена в работе [14].

Попутные потоки воздуха реализуются в процессе распространения пламени по поверхности элементов строительных конструкций вертикальной конфигурации (пламя распространяется по стене снизу вверх) или горизонтальной (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 еще и тем, что даже в случае существования только естественной конвекции ламинарные пото-

ки легко переходят в турбулентные с увеличением размера очага пожара.

При распространении турбулентного пламени снизу вверх по вертикальной поверхности больших плит из древесных материалов установлена корреляция между высотой пламени Z_f (м) и общей скоростью тепловыделения на единицу ширины образца Q' (кВт/м) [15]:

$$Z_f = 0,052(Q')^{2/3}. \quad (10)$$

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

$$Z_f = \left[\frac{1}{\rho_\infty c_\infty T_\infty \sqrt{g}} \right]^2 \left(q_{net}'' \chi \frac{\Delta H_c}{\Delta H_v} \right)^2 (1 + \lambda) \frac{\delta_c}{\delta_v}. \quad (11)$$

Здесь $\rho_\infty, c_\infty, T_\infty$ — параметры окружающей среды; 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_c — толщина коксового слоя; $\delta_c = k_c T^*/(4q_{net}'')$; δ_v — толщина прогреваемого слоя в исходном материале; $\delta_v = k_v(T_p - T_\infty)/q_{net}''$; k_v, k_c — коэффициенты теплопроводности соответственно исходного материала и кокса; T^* — максимальная температура поверхности, при которой подводимый тепловой поток равен теряемому за счет излучения энергии от нагретой поверхности:

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

где ε — коэффициент излучения поверхностью материала.

Методология определения ключевых параметров, необходимых для численного моделирования распространения пламени по поверхности карбонизирующихся материалов, представлена в работе [16].

Увеличение теплового потока к поверхности древесины вызывает существенное повышение 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. Она проявляется в токсическом и раздражающем действии продуктов сгорания, а также в ухудшении видимости в задымленной среде. Ухудшение видимости за-

трудняет эвакуацию людей из опасной зоны, что, в свою очередь, повышает риск их отравления продуктами сгорания. Ситуация при пожаре осложняется еще и тем, что дымовые газы быстро распространяются в пространстве и проникают в помещения, удаленные от очага пожара. Концентрация выделяющегося дыма и его природа зависят от структурных особенностей и химического состава горючего материала, условий горения.

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 счет испарения и конденсации на частицах сажи или с частичным изменением [17]. Нами было проведено исследование дымообразующей способности восьми видов хвойных и лиственных пород древесины в наиболее опасном режиме тлеющего горения (рис. 12) [18].

Максимальное значение оптической плотности дыма при горении каждой из разновидностей древесины сложным образом зависит от плотности внешнего теплового потока. Показатель D_m^{\max} сначала

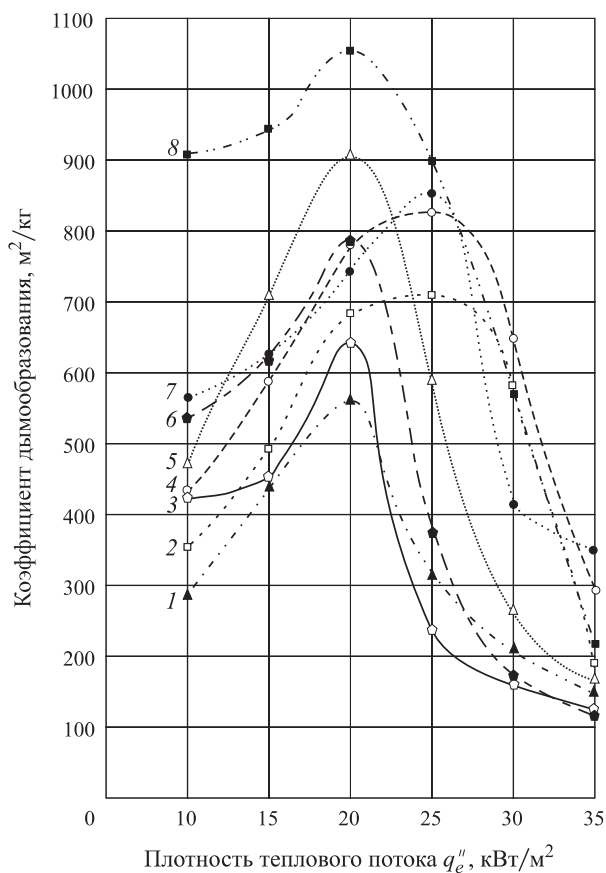


Рис. 12. Зависимость коэффициента дымообразования D_m^{\max} при разложении и тлеющем горении древесины разных видов от плотности внешнего теплового потока q_c'' : 1 — ель ваншам; 2 — сосна подмосковная; 3 — сосна тхонгарибэ; 4 — ильм карагач; 5 — акация кеолай; 6 — каштан; 7 — акация кеотайтъонь; 8 — эвкалипт бачдан

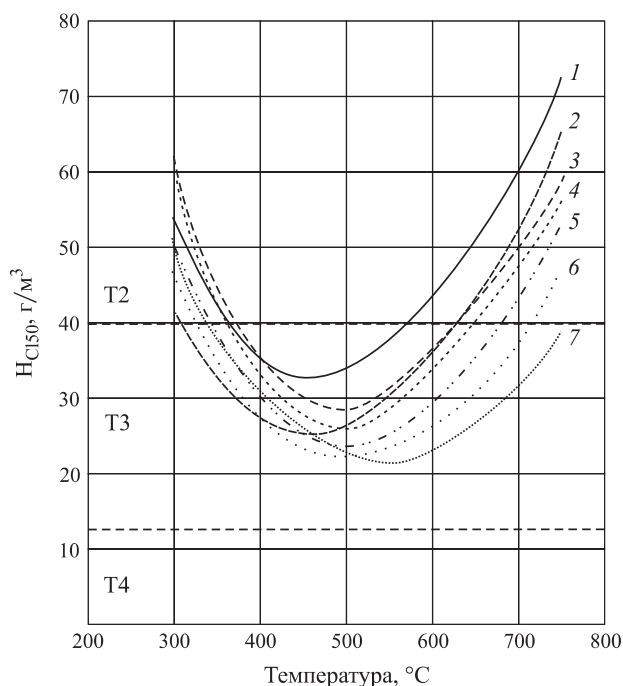


Рис. 13. Изменение показателя токсичности продуктов горения образцов древесины разных видов в зависимости от температуры теплового воздействия: 1 — липа; 2 — береза; 3 — ильм карагач; 4 — дуб; 5 — осина; 6 — сосна; 7 — ель

растет с повышением интенсивности теплового потока q_e'' до 20–25 кВт/м², а затем уменьшается. Экстремум на кривых зависимости $D_m^{max} = f(q_e'')$ обусловлен самовоспламенением образцов.

Из рис. 12 следует, что лиственные породы древесины обнаруживают более низкие значения критической плотности самовоспламенения ($q_{кр.св}'' = 20 \pm 2$ кВт/м²), чем ее хвойные разновидности (~ 25 кВт/м²). С увеличением плотности теплового потока до 35 кВт/м² сглаживается разница в дымообразующей способности исследуемых видов древесины. Однако отмеченная выше по параметру $q_{кр.св}''$ общая тенденция все еще сохраняется: древесина хвойных пород, ильм карагач и каштан имеют более высокие значения D_m^{max} , чем древесина лиственных тропических пород. Можно сделать вывод, что не порода (мягкая или твердая) древесины является решающим фактором в образовании дыма при горении, а скорее всего — относительное содержание основных компонентов в ее составе.

Аналогичный экстремальный характер кривых обнаружен для зависимости показателя токсичности продуктов горения древесины от плотности внешнего теплового потока (рис. 13) [19]. Наибольший вклад в токсичность продуктов горения древесины вносит монооксид углерода. В режиме тлеющего горения древесины ели выход СО в 70–240 раз превышал выход СО при пламенном горении.

В режиме тления в диапазоне температур 450–550 °С все разновидности древесины проявляют себя

как высокоопасные по токсичности продуктов горения и относятся к группе Т3. С увеличением интенсивности теплового воздействия до 60–65 кВт/м² (что соответствует температуре 700–750 °С) по токсичности продуктов горения древесины разных видов переходит в группу умеренно опасных материалов Т2.

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:

- конструктивные способы с помощью плитных и рулонных материалов разного типа;
- поверхностная и глубокая пропитка специальными огнезащитными составами;
- 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 (из-за образования сквозных трещин и расслаивания) ее влияние на защиту и 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 [20, 21].

Поверхностная пропитка при своей дешевизне и технологичности менее эффективна по огнезащитным свойствам, чем глубокая пропитка, но позволяет обрабатывать деревянные конструкции непосредственно на строительных объектах. Получить надежную огнезащиту древесины подобным способом крайне сложно. Более глубокое проникание огнезащитного раствора в поверхностные слои древесины обеспечивается при пропитке ее 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 [22]. В рецептуре огнезащитных пропиточных составов часто используют производные фосфорной и фосфоновых кислот.

Борная кислота, тетрабораты аммония и натрия, аммонийные соли серной и соляной кислот, хлориды щелочно-земельных металлов и металлов переменной валентности, карбонаты натрия и калия — вот далеко не полный перечень неорганических веществ, применяемых в виде компонентов пропиточных огнезащитных составов для древесины.

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 [23].

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: связующие пленкообразующие вещества, являющиеся одновременно источником образования углеродного каркаса при разложении; катализаторы реакций образования углеродного скелета; 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. п.

Экспериментальные исследования влияния огнезащитных покрытий вспучивающегося типа на пределы огнестойкости деревянных конструкций очень ограничены [24].

Нами проведено сравнительное исследование эффективности и механизма огнезащиты древесины двумя средствами: пропиточным составом КСД-А (марка 1) и вспучивающимся покрытием на основе модифицированного растительного сырья [25].

Выводы

В работе рассмотрена феноменологическая картина физических и химических процессов при горении древесины. Представлены результаты исследования теплофизических и термохимических свойств, а также химического состава разных видов древесины хвойных и лиственных пород. Установ-

лено влияние содержания основных химических компонентов в древесине разных пород (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина и экстрагируемых веществ) на их низшую теплоту сгорания. Проведена оценка низшей теплоты полного сгорания гемицеллюлоз и экстрактивов, входящих в состав образцов древесины разных видов.

Показано влияние плотности внешнего радиационного теплового потока на скорость обугливания и толщину коксового слоя, образующегося при горении образцов лиственной и хвойной древесины. Методами термического анализа определены макрокинетические параметры разложения образцов древесины. Сделан вывод, что коксовые остатки, образующиеся при больших степенях разложения древесины хвойных пород, больше склонны к окислению по сравнению с остатками из лиственной древесины.

Установлены критические параметры воспламенения образцов древесины в зависимости от их породы и вида. Показано, что максимальная скорость тепловыделения и другие характеристики тепловыделения при горении древесины зависят от плотности внешнего теплового потока, 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 и 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 (марка 1) 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Г. В., Барановский Н. В. Прогноз возникновения лесных пожаров и их экологических последствий / Томский политехн. ун-т. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2009. — 301 с.
2. Полубояринов О. И. Плотность древесины. — М. : Лесная промышленность, 1976. — 160 с.
3. Уголев Б. Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. — М. : Изд-во МГУЛ, 2001. — 340 с.
4. White R. H. Effect of Lignin Content and Extractives on the Higher Heating Value of Wood // Wood and Fiber Science. — 1987. — Vol. 19, № 4. — P. 446–452.

5. Серков Б. Б., Сивенков А. Б., Буй Динь Тхань, Асеева Р. М. Тепловыделение при горении древесины // Лесной вестник : Вестник Московского государственного университета леса. — 2003. — № 5. — С. 74–79.
6. Branca C., Albano A., Di Blasi C. Critical Evaluation of Wood Devolatilization Mechanisms // *Thermochim Acta*. — 2005. — Vol. 429. — P. 133–141.
7. Di Blasi C. Modeling and Simulation of Combustion Processes of Charring and Non-Charring Solid Fuels // *Progress in Energy and Combustion Science*. — 1992. — Vol. 19. — P. 71–104.
8. Moghtadery B., Novozhilov V., Fletcher D., Kent J. H. An Integral Model for the Transient Pyrolysis of Solid Materials // *Fire and Materials*. — 1997. — Vol. 21. — P. 7–16.
9. Mikkola E., Wichman I. S. On the Thermal Ignition of Combustible Materials // *Fire and Materials*. — 1989. — Vol. 14. — P. 87–96.
10. White R. H., Di Tenenberger M. A. Fire Safety // *Wood Handbook – Wood as an Engineering Material*. — US Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, 2002. — Ch. 17.
11. 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.
12. 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.
13. De Ris J. N. Spread of a Laminar Diffusion Flame // *Proceedings of 12th Symposium (International) on Combustion*. — Pittsburg, the Combustion Institute, 1969. — P. 241–252.
14. 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.
15. 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*. — Ottawa, Canada, 1994. — P. 457–468.
16. Delichatsios M. A., Saito K. Upward Fire Spread: Key Flammability Properties, Similarity Solution and Flammability Indices // *Proceedings of the 3rd International Symposium on Fire Safety Science*. — Edinburgh, UK, 1991. — P. 217–226.
17. Simoneit B. R. T., Rogge W. F., Mazurek M. A., Standley L. J., Hildemann L. M., Gass G. R. Lignin Pyrolysis Products, Lignans and Resin Acids as Specific Tracers of Plant Classes in Emissions from Biomass Combustion // *Environmental Sci. Technol.* — 1993. — Vol. 27. — P. 2533–2541.
18. 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.
19. Серков Б. Б., Сивенков А. Б., Тхань Б. Д., Асеева Р. М. Исследование токсичности продуктов древесины различных пород // Лесной вестник. — 2004. — № 5(36). — С. 145–150.
20. Романенков И. Г., Левитес Ф. А. Огнезащита строительных конструкций. — М. : Стройиздат, 1991. — 320 с.
21. Страхов В. Л., Крутов А. М., Давыдкин Н. Ф. Огнезащита строительных конструкций / Под ред. Ю. А. Кошмарова. — М. : ТИМР, 2000. — 433 с.
22. Корольченко А. Я., Корольченко О. Н. Средства огнезащиты : справочник. — М. : Пожнаука, 2006. — 258 с.
23. 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.
24. Гаращенко Н. А. Результаты огневых испытаний клеенодеревянных конструкций со вспучивающимися покрытиями // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2006. — Т. 15, № 2. — С. 12–16.
25. Сивенков А. Б., Серков Б. Б., Асеева Р. М. и др. Огнезащитные покрытия на основе модифицированных полисахаридов. Часть 1. Исследование горючести и воспламеняемости // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2002. — Т. 11, № 1. — С. 39–44.

Материал поступил в редакцию 31 октября 2011 г.

Электронные адреса авторов: rosa07@migmail.ru; serkov@antip.ru; sivenkov01@mail.ru.