

ОБНАРУЖЕНИЕ ПОЖАРООПАСНОЙ СИТУАЦИИ ПО КОНТРОЛЮ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ И НАНОЧАСТИЦ АЭРОЗОЛЕЙ

М.Н. Мешалкина, кандидат технических наук, доцент;

В.А. Цветков, кандидат технических наук, доцент.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Б.И. Попов, кандидат технических наук, доцент.

**Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
им. Д.И. Менделеева**

Для обеспечения пожарной безопасности необходимо раннее обнаружение аварийной ситуации в производственных помещениях с большим количеством оборудования. Настоящая работа посвящена результатам экспериментальных работ по изучению продуктов термодеструкции. Показано, что при нагреве большинства горючих материалов наблюдается значительное увеличение в воздухе помещений мелкодисперсных аэрозолей.

Ключевые слова: газовый анализ, газоанализатор, аэрозоли, счетчик частиц

DETECTION OF FIRE SITUATIONS BY CONTROL OF GASSING AND AEROSOL NANOPARTICLES

M.N. Meshalkina; V.A. Tsvetkov. Saint-Petersburg polytechnic university of Peter the Great.

V.I. Popov. All-Russian research institute of metrology named after D.I. Mendeleev

This article is devoted to research on the prevention of fire hazards in manufacture areas with a lot of equipment. Studies carried out experiments for analysis of thermal degradation products. Heating the majority of combustible materials is a significant increase in the indoor air of fine aerosols. Combustible materials recovered into the air fine particulate matter at the earliest stage on heating. Increasing the concentration of fine particulate matter is the earliest occurrence of a fire alarm on the dangerous situation.

Keywords: gas analysis, gas analyzer, aerosol, particle counter

В настоящее время одной из проблем безопасности является необходимость раннего обнаружения возникновения аварийных ситуаций в производственных помещениях, насыщенных большим количеством оборудования. При перегрузках, плохом контакте или коротком замыкании в электрооборудовании возникают повышенные температуры, приводящие к термодеструкции вещества изоляции. К перегреву органических материалов может приводить механическое трение, химические реакции, воздействие фокусированных излучений. Регистрация и анализ продуктов термодеструкции в виде газов и аэрозолей позволяет обнаружить предаварийную ситуацию на защищаемом объекте, определить тип вещества, подвергаемого нагреву, и, иногда, вычислить пространственное расположение источника продуктов термодеструкции [1].

С целью изучения продуктов термодеструкции была проведена экспериментальная работа. Объектом изучения являлись электрические кабели и другие электроизоляционные материалы, широко используемые в судостроении. В процессе проведения работы решалась, с одной стороны, задача определения реперных веществ, наиболее точно характеризующих нагретую электрическую изоляцию, а с другой – выбор способов, позволяющих оперативно определять появление признаков аварийной ситуации на объекте.

Для решения задачи определения реперных газообразных веществ использовались методы газовой хроматографии, масс-спектрометрии и инфракрасной (ИК) Фурье-спектрометрии. Для оперативного определения момента возникновения аварийной ситуации применялись фотоионизационный детектор «Колион», измеряющий сумму углеводородных органических веществ с порогом обнаружения 1 мг/м^3 и газоанализатор «Палладий-3», определяющий окись углерода. Аэрозольная составляющая продуктов термодеструкции регистрировалась с помощью оптических счетчиков частиц типа ПКЗВ и АЗ-5, а также электроиндукционным датчиком концентрации аэрозолей, позволяющим реагировать на частицы нанометрового диапазона [2].

Метод ИК спектрометрии позволяет по исследованию спектров поглощения выделяемых газов определять их качественный и количественный состав. ИК радиацию поглощают все газы, за исключением O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 и одноатомных газов. Применение ИК спектрометрии в сочетании с быстрым Фурье-преобразованием позволяет записывать качественные спектры в течение 4 с и отслеживать изменения в быстропротекающих процессах. Недостатком Фурье-спектрометрии является сложность расшифровки налагающихся друг на друга спектров поглощения большого количества органических веществ. Поэтому для идентификации веществ, обнаруженных методом инфракрасной спектрометрии, был применен метод хромато-масс-спектрометрии.

Экспериментальная установка, на которой производились исследования газовой выделений нагретых изоляционных материалов, приведена на рис. 1. Установка позволяла по определенному алгоритму проводить нагревание образцов изоляции в диапазоне температур от 20 до 200 °С.

В замкнутый сосуд объемом в 1 л помещался исследуемый образец массой 1 г. В процессе плавного нагрева от 20 до 200 °С продукты термодеструкции, выделяющиеся в сосуде, прокачивались через газовую кювету Фурье-спектрометра.

Исследуемая газовая смесь после прокачки через кювету возвращается обратно в сосуд. В качестве измерительного устройства состава газа использовался инфракрасный Фурье-спектрометр ФСМ-1201 с газовой кюветой длиной 10 см, расположенной в спектрометре. Спектры поглощения снимались через каждые 10 °С.

По горизонтальной оси отложены длины волн в см^{-1} , а по вертикальной оси – коэффициент пропускания.

Верхняя кривая соответствует измерениям при температуре $75\text{ }^\circ\text{C}$, а нижняя – при температуре $175\text{ }^\circ\text{C}$. Идентификация неизвестных веществ производилась путем сравнения их спектров со спектрами чистых веществ из библиотеки инфракрасных спектров. Самый сильный пик поглощения, который находится в области поглощения паров воды $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, принадлежит сероуглероду CS_2 , следующий пик поглощения в области $2000\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ принадлежит оксиду углерода CO , следующий – в области $2300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ – принадлежит диоксиду углерода CO_2 .

Относительно слабые полосы поглощения в областях $1000\text{--}1400$ и $2800\text{--}300\text{ см}^{-1}$ лежат в области поглощения диметиламина и диэтиламина, концентрация которых намного меньше других компонент. Для лучшей идентификации этих компонент необходимо использовать длинную кювету, например, многоходовую, которая позволит значительно повысить чувствительность метода, и снять спектры этих чистых веществ.

Из графиков видно, что при росте температуры увеличивается поглощение компонент газовой смеси, что соответствует росту их концентрации. Таким образом, Фурье-спектрограмма позволяет обнаружить характерные газовые компоненты термодеструкции, обладающие повышенным поглощением ИК-излучения. Вещества, соответствующие локальным максимумам поглощения, в дальнейшем определялись с помощью хромато-масс-спектрометрии.

Сочетание хроматографа с масс-спектрометром в качестве детектора облегчает задачу идентификации неизвестных веществ. Хроматография разделяет группу веществ на отдельные вещества за счет разного времени задержки при прохождении сорбционной колонки, а масс-спектрометр определяет молекулярный или атомный состав каждого из разделенных веществ.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование газовой смеси испытуемых материалов проводилось при нагревании образцов этих материалов в герметично замкнутом объеме, в течение фиксированного промежутка времени при определенной температуре. Образцы материалов весом 1 г помещались в стеклянные пенициллиновые флаконы емкостью 15 мл и закрывались прокладками из термостойкой резины. В целях герметизации образцов прокладки обжимались на горловине флаконов алюминиевыми колпачками. Затем флаконы выдерживались в воздушном термостате при определенной температуре в течение 1 ч .

После термостатирования исследуемой смеси хроматографическим шприцом через прокладку отбирались пробы паровоздушной смеси емкостью 10 мкл , которые вводились в испаритель хромато-масс-спектрометра. Для разделения компонентов газовой смеси использовалась стеклянная капиллярная колонка. Для анализа газовой смеси использовался хромато-масс-спектрометр Agilent Technologies. Для хроматографического анализа использовалась капиллярная колонка HP-5 MS. Газохроматографический анализ газовой смеси из колонки проводился при следующих условиях: изотерма $40\text{ }^\circ\text{C}$ – 10 мин , затем подъем температуры со скоростью $5\text{ }^\circ\text{C}$ в мин до температуры $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Для идентификации масс-спектров продуктов газовой смеси, полученных на хроматограммах, была использована библиотека компьютерной базы данных NEST0.

Хроматограмма газовой смеси, полученная для кабеля КНРГ, при температуре $170\text{ }^\circ\text{C}$ приведена на рис. 3. По горизонтальной оси отложено время выхода компонента, а по вертикальной – относительное содержание компонента в условных единицах. В табл. приведены данные по расшифровке пиков, идентификация которых была проведена по их масс-спектрам.

Как видно из таблицы диоксид углерода и сероуглерод хорошо обнаруживаются как методом ИК-спектроскопии, так и методом хромато-масс-спектрометрии. Оксид углерода хорошо определяется с помощью Фурье-спектроскопии. Диэтиламин и диметиламин хорошо обнаруживаются методом хромато-масс-спектрометрии, а также обнаруживаются на спектрограммах ИК-спектроскопии.

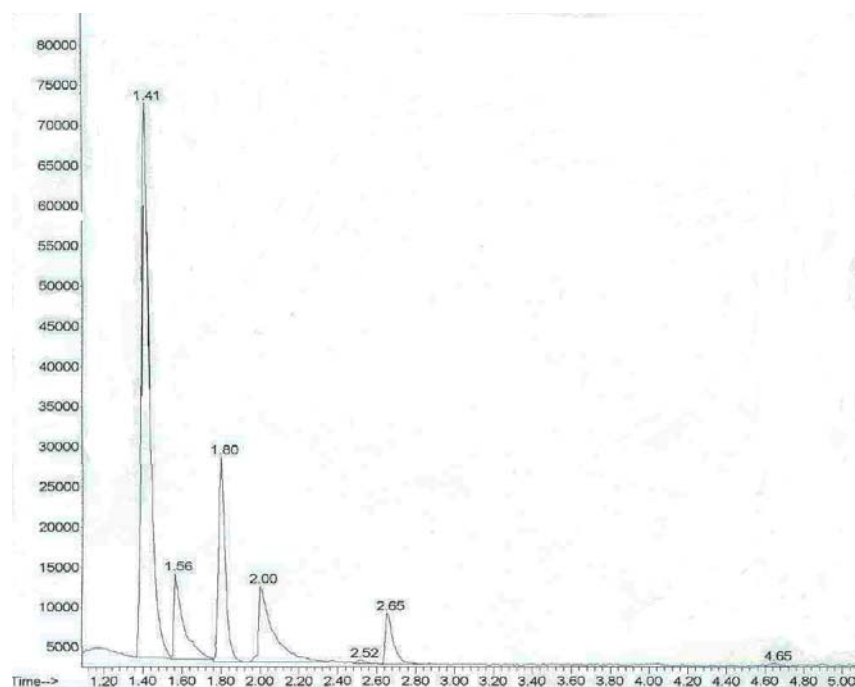


Рис. 3. Хроматограмма газовыделений кабеля КНРГ при температуре 175 °С

Таблица. Состав газо-воздушной смеси при нагревании кабеля КНР в статических условиях

№ п/п	Компонент	Т уд.*	Состав газовыделений в %*			
			50 °С	100 °С	150 °С	200 °С
1	двуокись углерода	1,4	100	77	16	15
2	диметиламин	1,49	< 1	8	20	30
3	сероуглерод	1,79	< 1	15	78	23
4	диметилформамид	5,10	–	–	1	24
5	диметилацетамид	9,80	–	–	–	0,8
6	тетраметилмочевина	16,74	–	–	–	5,2
7	тетраметилтиомочевина	25,00	–	–	–	–

*компонентный состав газовыделений в % от суммы площадей всех сигналов на хроматограмме со временами удерживания от 0 до 26 мин

Проведенные экспериментальные исследования позволяют надеяться на то, что каждый изоляционный материал, применяемый в энергонасыщенных объектах, будет иметь своеобразный паспорт, занесенный в библиотеку Фурье-спектров, что поможет быстро и точно идентифицировать пространственную область образования аварийной ситуации.

Методы Фурье-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии достаточно трудоемкие, дорогостоящие и медленные. Эти методы не подходят для решения оперативных задач обнаружения предаварийной ситуации на энергонасыщенном объекте.

Для решения задачи выбора оперативных признаков предаварийной ситуации были проведены исследования с применением аэрозольных камер большого объема. Камеры объемом 600 л позволяли проводить физическое моделирование процессов накопления газов и аэрозолей в замкнутом объеме при нагреве неметаллических материалов. В камере размещался образец материала, который подвергается нагреву тепловым потоком, поступающим снаружи сквозь кварцевое стекло от радиационной панели. Воздух в камере постоянно циркулировал по замкнутому контуру.

Размеры нагреваемых образцов рассчитывались, исходя из средней по судам насыщенности ($\text{м}^2/\text{м}^3$ или $\text{пм}/\text{м}^3$) помещений конкретными видами электроизоляционных материалов, и не превышали 1–6 % от этой величины. У исследованных образцов площадь выделения продуктов термодеструкции, отнесенная к объему камеры, составляла $2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{м}^3$. При проведении эксперимента образец подвергался программируемому нагреву с заданной скоростью $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 50 до $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Это соответствовало интервалу времени 30 мин. Затем осуществлялся изотермический режим при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5–30 мин. При этом измерялись:

- счетная концентрация аэрозольных частиц от $0,4 \text{ мкм}$ фотоэлектрическим счетчиком АЗ-5 с верхним пределом диапазона измерения $1 \cdot 10^5 \text{ 1/л}$;
- концентрация аэрозольных частиц, начиная с фракций $0,01 \text{ мкм}$, прибором, основанным на электроиндукционном принципе измерения;
- концентрация оксида углерода CO электрохимическим газоанализатором «Палладий – 3» с пределами измерения $1-50 \text{ мг}/\text{м}^3$;
- суммарное содержание органических веществ газоанализатором «Колион» с фотоионизационным детектором (порог обнаружения $1 \text{ мг}/\text{м}^3$).

Было исследовано 15 образцов различных неметаллических материалов, используемых в судостроении. Критерием обнаружения предаварийной ситуации являлась фиксация измеряемой величины над фоном. Этот момент регистрировался по показаниям приборов с привязкой к температуре нагретого образца. На рис. 4 приведены результаты исследования процессов накопления аэрозольных частиц, CO и суммарных углеводородов в объеме камеры при нагреве кабеля КПЭВС.

По результатам экспериментов по накоплению продуктов термодеструкции в замкнутых объемах можно сделать следующие выводы:

- наиболее быстрым и достаточно характерным признаком появления предаварийной ситуации является увеличенное выделение продуктов термодеструкции в виде аэрозолей наноразмерного диапазона;
- начало увеличения счетной концентрации аэрозольных частиц, регистрируемых в диапазоне размеров от $0,4 \text{ мкм}$, хорошо коррелируется с ростом концентрации наночастиц, но отстает на $5-10 \text{ }^\circ\text{C}$, а для некоторых материалов и на $20 \text{ }^\circ\text{C}$;
- методы газового анализа, определяющие сумму углеводородов, уверенно обнаруживают прирост концентрации при температурах нагрева образцов свыше $150 \text{ }^\circ\text{C}$;
- увеличение концентрации оксида углерода уверенно обнаруживается при температурах нагрева более $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

Такой общий ход зависимости мелкодисперсной аэрозольной и газовой составляющих от температуры нагрева был примерно одинаков для всех остальных исследуемых материалов.

Разные материалы отличались лишь температурами, при которых проявлялись признаки предаварийной ситуации. В некоторых случаях не удавалось обнаружить оксид углерода и выделяющиеся органические вещества. В то же время аэрозоли, и в первую очередь наноаэрозоли, могут быть использованы для раннего обнаружения предаварийной ситуации даже при температуре нагрева веществ до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Исследования показали, что наибольшей чувствительностью обладает электроиндукционный датчик, так как он обладает способностью регистрировать наноаэрозоли – аэрозоли с размером от $0,01 \text{ мкм}$. Оптические счетчики частиц также могут применяться для контроля предаварийной ситуации, но только в чистых помещениях с низким аэрозольным фоном. Чувствительность аэрозольных методов регистрации продуктов термодеструкции в единицах массовой концентрации составляет доли $\text{мкг}/\text{м}^3$, а примененные газоаналитические методы позволяют измерять лишь концентрации, выражаемые в $\text{мг}/\text{м}^3$.

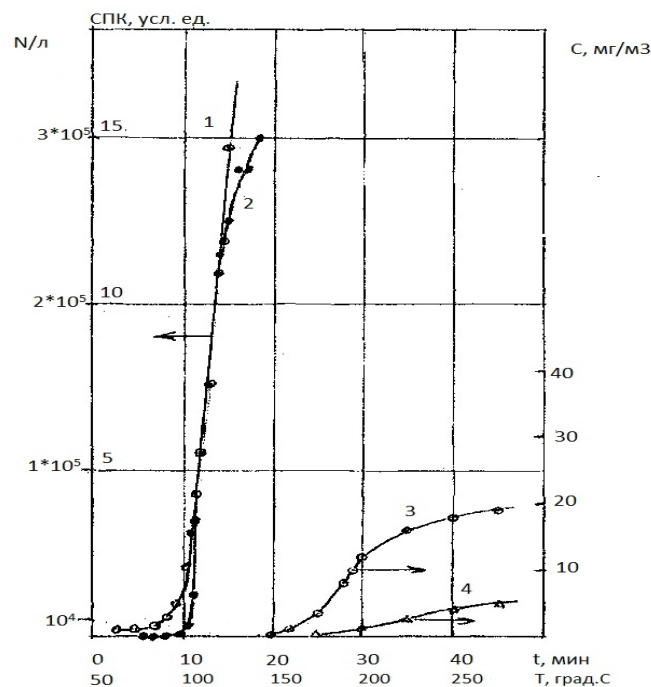


Рис. 4. Накопление аэрозолей и газообразных веществ при нагреве фрагмента кабеля КПЭВС: 1 – счетная концентрация наночастиц в условных единицах, измеренная СПК; 2 – счетная концентрация частиц, размером более 0,4 мкм, 1/л; 3 – концентрация суммы органических веществ, мг/м³; 4 – концентрация оксида углерода, мг/м³

Литература

1. Лукьянченко А.А. Газовые пожарные извещатели. Теоретические основы и практическое применение // Системы безопасности. 2007. № 6.
2. Устройство для измерения концентрации дисперсной фазы аэрозоля: пат. 66051 / Конопелько Л.А., Кустиков Ю.А., Попов Б.И., Кувандыков Р.Э., МПК G01N; заявитель и патентообладатель ООО «Мониторинг»; опубл. 27.08.07. URL: <http://bankpatentov.ru/node/48343> (дата обращения: 03.04.2015).