

УДК 614:84

DOI: 10.17122/ngdelo-2018-6-100-106

ОЦЕНКА ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПА ДЛЯ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

ESTIMATION OF THERMAL RESISTANCE OF INTUMESCENT FIRE-PROTECTIVE COMPOSITIONS FOR OIL AND GAS INDUSTRY FACILITIES

Е.В. Головина**Ekaterina V. Golovina**

Уральский институт
ГПС МЧС России,
г. Екатеринбург,
Российская Федерация

Ural Institute of State Firefighting
Service of Ministry of Russian
Federation for Civil Defense,
Yekaterinburg, Russian Federation

О.В. Беззапонная**Oksana V. Bezzaponnaya**

Уральский институт
ГПС МЧС России,
г. Екатеринбург,
Российская Федерация

Ural Institute of State Firefighting
Service of Ministry of Russian
Federation for Civil Defense,
Yekaterinburg, Russian Federation

А.Ю. Акулов**Artem Yu. Akulov**

Уральский институт
ГПС МЧС России,
г. Екатеринбург,
Российская Федерация

Ural Institute of State Firefighting
Service of Ministry of Russian
Federation for Civil Defense,
Yekaterinburg, Russian Federation

Р.С. Сатюков**Roman S. Satyukov**

Уральский институт
ГПС МЧС России,
г. Екатеринбург,
Российская Федерация

Ural Institute of State Firefighting
Service of Ministry of Russian
Federation for Civil Defense,
Yekaterinburg, Russian Federation

Важную роль в системе обеспечения пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли играет проведение мероприятий, направленных на снижение риска возникновения пожара.

Разработка методов оценки различных воздействий, в частности высоких температур, проявляющихся в условиях углеводородного горения, а также совершенствование нормативной базы являются актуальными задачами для решения вопросов пожарной безопасности в нефтегазовой отрасли.

Удобным инструментом для оценки воздействия высоких температур на материалы различной химической природы является метод термического анализа.

Предложен подход к оценке термостойкости вспучивающихся огнезащитных составов для объектов нефтегазового комплекса. Установлено, что для оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа целесообразно использовать следующие критерии: потеря массы при 600 °С, зольный остаток при температуре 1100 °С, температура максимума потери массы в интервале температур 700-1100 °С и скорость потери массы в интервале температур 700-1100 °С. Приведена оценка термостойкости составов различной химической природы в соответствии с предложенными критериями. Итоговая степень термостойкости рассматриваемого огнезащитного состава интумесцентного типа по вышеуказанным четырём критериям определяется по наименьшей термостойкости, полученной по каждому из критериев.

Ключевые слова

термостойкость, критерии оценки термостойкости, термогравиметрический анализ, дифференциально-термогравиметрический анализ, интумесцентный состав, синхронный термический анализ, углеводородное горение

Разработанную классификацию термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа предлагается использовать в методике оценки термостойкости огнезащитного состава интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли с целью прогноза огнезащитной эффективности покрытий вспучивающегося типа.

An important role in the fire safety system of oil and gas facilities is given to measures aimed at reducing the fire risk.

The development of methods for assessing various impacts, in particular, high temperatures, manifested in hydrocarbon combustion, as well as the improvement of the regulatory framework are topical issues for resolving fire safety issues in the oil and gas industry.

A convenient tool for assessing the effects of high temperatures on materials of different chemical nature is the method of thermal analysis.

An approach to the assessment of thermal stability of intumescent flame retardants for oil and gas facilities is proposed. It has been established that the following criteria should be used to assess the heat resistance of intumescent flame retardants: weight loss at 600 °C, ash residue at a temperature of 1100 °C, maximum mass loss temperature in the temperature range 700-1100 °C and mass loss rate in the temperature range 700-1100 °C. The estimation of the heat resistance of the compositions of different chemical nature in accordance with the proposed criteria is given. The final degree of heat resistance of the considered flame retardant composition of intumescent type according to the above four criteria is determined by the lowest heat resistance obtained for each of the criteria.

The developed classification of heat resistance of intumescent type flame retardants is proposed to be used in the method of assessing the heat resistance of intumescent type flame retardant for oil and gas facilities with the aim of predicting the flame retardant effectiveness of intumescent coatings.

Введение

Объекты нефтегазового комплекса являются источником повышенной взрывопожароопасности, обусловленной добычей, переработкой, транспортировкой и хранением легковоспламеняющегося и горючего сырья, что обуславливает предъявление к ним особых требований в области пожарной безопасности. Снижение пожарной и промышленной опасности объектов нефтегазовой отрасли является одной из важнейших задач при обеспечении защиты людей и территорий от угроз техногенного характера. Важную роль в системе обеспечения пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли играет проведение мероприятий, направленных на снижение риска возникновения пожара.

Для защиты металлических конструкций от теплового воздействия чаще всего применяются терморасширяющиеся (вспучивающиеся) огнезащитные составы. Фактические температуры при пожарах на объектах нефтегазового комплекса, как правило, отличаются от стандартного температурного режима более высокой температурой (1100 °C и выше) и аэродинамическим воздействием на поверхность покрытия. В связи с этим к средствам огнезащиты,

применяемым на объектах нефтегазового комплекса, предъявляются особые требования. Для объектов нефтяной и нефтеперерабатывающей отрасли (буровые платформы, заводы НПЗ и т. п.), газовой промышленности должны применяться специальные огнезащитные составы, способные выдерживать условия углеводородного горения. Средства огнезащиты, которые подтвердили свою эффективность в условиях стандартного пожара, не могут обеспечить такие же характеристики в условиях углеводородного пожара.

Кроме этого необходимо отметить слабые стороны нормативной базы обеспечения пожарной безопасности в нефтегазовой отрасли. Вызвано это тем, что большинство нормативных документов в этой области утверждены в 80-х годах XX века различными министерствами и ведомствами, то есть являются уже устаревшими, так как не учитывают как научные достижения, полученные в последние годы, так и специфику новых технологий добычи, хранения и подготовки нефти и газа.

Таким образом, разработка методов оценки различных воздействий, в частности высоких температур, проявляющихся в условиях углеводородного горения, а также совершенство-

Key words

thermal stability, thermal stability evaluation criteria, thermogravimetric analysis, differential thermogravimetric analysis, intumescent composition, simultaneous thermal analysis, hydrocarbon combustion

вание нормативной базы являются актуальными задачами для решения вопросов пожарной безопасности в нефтегазовой отрасли.

Удобным инструментом для оценки воздействия высоких температур на материалы различной химической природы является метод термического анализа. Несмотря на большое количество попыток использовать данный метод при исследовании огнезащитных композиций, отсутствует методика, позволяющая в какой-то степени оценить их огнезащитную способность. По мнению авторов работы, важной характеристикой огнезащитных покрытий, способных выдерживать температуры, характерные для углеводородного горения (до 1100 °С и выше), является их термостойкость. Термостойкость огнезащитных составов интумесцентного типа определяется, прежде всего, термостойкостью образовавшегося пенококса. В связи с этим под термостойкостью огнезащитных составов интумесцентного типа следует понимать способность пенококса, образовавшегося в результате интумесценции огнезащитного материала, сохранять теплозащитные свойства при воздействии высоких температур. Рассмотрим процесс термолитического терморасширяющихся огнезащитных составов.

Огнезащитные материалы интумесцентного типа представляют собой многокомпонентные композиции, способные при температурах выше 200 °С терморасширяться (вспучиваться) и образовывать пенококсы с низкой теплопроводностью. Образующийся в результате интумесцентных процессов пенококсы имеет объём, в 20–40 раз превышающий первоначальный объём покрытия и выполняет сразу несколько функций: выступает температуродерживающим барьером, препятствующим нагреву защищаемой металлической конструкции до критической температуры (500 °С), затрудняет поступление горючих газов, выделяющихся в ходе термолитического огнезащитного материала в пламенную зону, и препятствует поступлению кислорода воздуха во внутренние слои пенококса для протекания процессов окисления компонентов огнезащитной композиции, выступая в качестве физического барьера. Также в ходе термоокислительной деструкции огнезащитного материала выделяются инертные по отношению к горению газы (диоксид углерода, пары воды, азот), способствуя флегматизации горения за счёт разбавления газовой фазы. Кроме этого

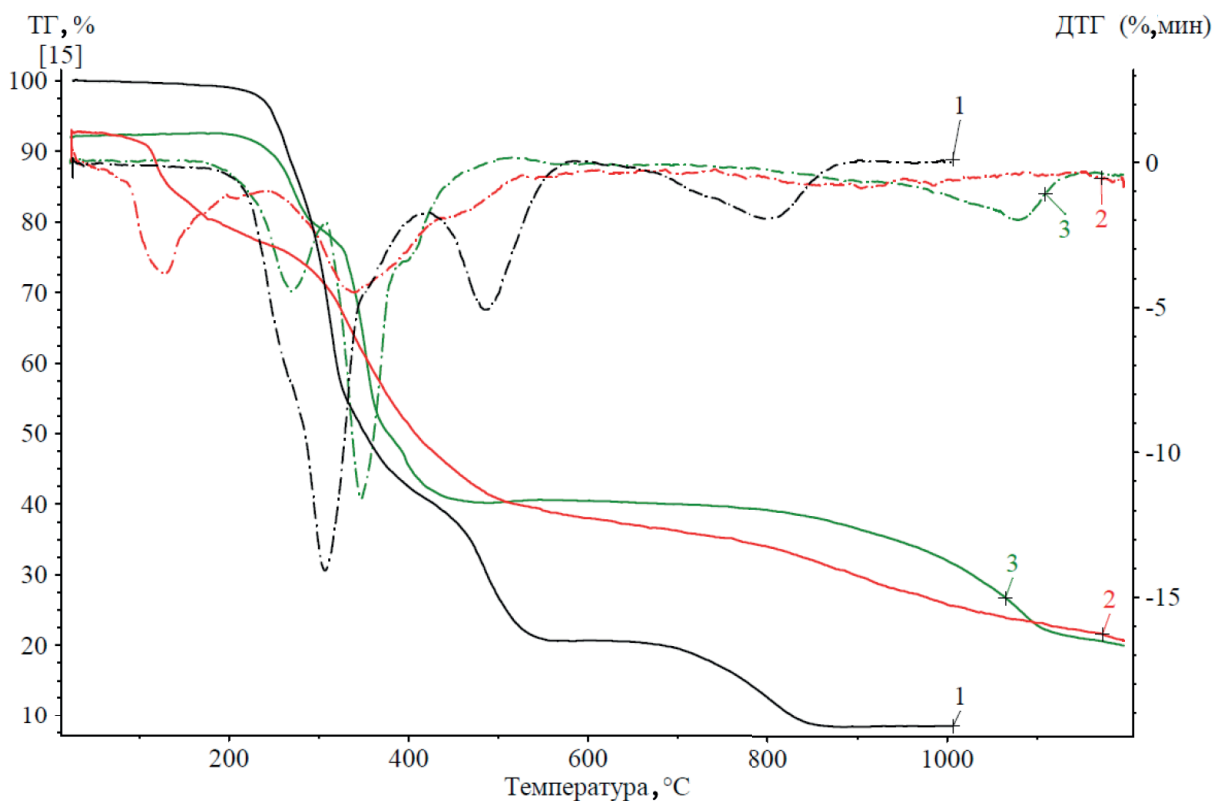
происходит ингибирование активных радикалов, образующихся при термолитическом составе за счёт взаимодействия с радикалами ингибиторов, присутствующими в составе.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследования процесса термолитического огнезащитных составов интумесцентного типа различной химической природы проводили методом синхронного термического анализа на приборе STA 449 F 5 Jupiter («Netzsch» Германия) в среде воздуха со скоростью нагрева 20 К/мин. Термогравиметрические (ТГ) и дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) кривые, полученные в ходе термического анализа огнезащитных составов различной химической природы (на акриловом, эпоксидном и силиконовом связующих), представлены на рисунке 1.

Анализ литературных данных [1–5] и результатов большого объёма проведенных исследований [6–8] позволил выявить следующие закономерности протекания термолитического терморасширяющихся огнезащитных составов. Установлено, что процесс интумесценции огнезащитных составов различной химической природы завершается к 600 °С. К этому времени происходит выгорание связующего и окончательно формируется пенококсы. Очевидно, именно этим фактом обосновывается определение коэффициента вспучивания при температуре 600 °С в Руководстве ВНИИПО по оценке качества огнезащиты и установления вида огнезащитных покрытий на объектах [9]. В связи с этим в качестве одного из критериев оценки термостойкости огнезащитных композиций предлагается использовать значение потери массы при 600 °С (Δm_{600} , %), поскольку данный показатель свидетельствует о сформированности теплоизолирующего интумесцентного слоя, и дальнейшее повышение потери массы будет обусловлено процессом термодеструкции пенококса и последующего его выгорания, а следовательно, снижением термостойкости всего огнезащитного материала.

Для огнезащитных составов интумесцентного типа в качестве одного из критериев оценки термостойкости предлагается также использовать величину зольного остатка при температуре 1100 °С (ZO^{1100} , %), соответствующую максимальной температуре углеводородного режима горения. При этом чем больше будет зольный остаток, тем выше термостойкость огнезащитного материала.



1 — на акриловой основе; 2 — на эпоксидной основе; 3 — на силиконовой основе

Рисунок 1. ТГ и ДТГ кривые огнезащитных составов на основе связующего разной химической природы

Для характеристики огнезащитных вспучивающихся составов значимым показателем является величина температуры ДТГ максимума в интервале температур 700–1100 °С, характеризующего процесс горения пенококка и интенсивность его горения. Данный пик свидетельствует о термоокислительной деструкции (выгорании) пенококка с образованием зольного остатка с интенсивностью потери массы ($v_{\text{ДТГ}}$) (рисунок 1). Чем выше температура ДТГ максимума и чем меньше его интенсивность, тем, очевидно, выше термостойкость огнезащитного материала.

В результате анализа полученных дифференциальных термогравиметрических (ДТГ) кривых (рисунок 1) установлено, что значение температуры максимума ДТГ-пика ($T_{\text{ДТГ}} = 1079,3$ °С) состава на основе силиконового связующего наибольшее по сравнению со значениями составов на акриловой и эпоксидной основах, что свидетельствует о более позднем процессе горения изоляционного пенококсового слоя и, как следствие, более высокой термостойкости данного огнезащитного материала.

Таким образом, результаты теоретических и экспериментальных исследований показали,

что в качестве критериев оценки термостойкости огнезащитного терморасширяющегося состава для углеводородного температурного режима целесообразно рассматривать:

- значение потери массы при температуре 600 °С ($\Delta m_{600}, \%$);
- зольный остаток при температуре 1100 °С (ZO^{1100});
- температуру максимума ДТГ-пика ($T_{\text{ДТГ}}$) в интервале температур 700–1100 °С;
- скорость потери массы в интервале температур 700–1100 °С ($v_{\text{ДТГ}}$).

Для оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа на основании результатов испытаний методами термического анализа по рассмотренным выше критериям разработана классификация термостойкости, представленная в таблице 1.

Степень термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа по вышеуказанным четырём критериям определяется по наименьшей термостойкости. Рассмотрим оценку термостойкости на примере интумесцентных огнезащитных составов различной химической природы (рисунок 1). Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 1. Критерии оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа

Критерий оценки	Значение	Степень термостойкости
Потеря массы, % при 600 °С	≥ 55	5
	50–54	4
	45–49	3
	40–44	2
	≤ 39	1
Зольный остаток, %, при T = 1100 °С	≤ 20	5
	21–30	4
	31–40	3
	41–50	2
	> 50	1
Температура потери массы при горении пенококса, °С	≤ 900	5
	901–950	4
	951–1000	3
	1001–1050	2
	> 1051	1
Скорость потери массы при горении пенококса, %/мин	> 4,0	5
	4,0–3,0	4
	3,0–2,0	3
	2,0–1,0	2
	< 1,0	1

Таблица 2. Оценка термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа различной химической природы

Критерий	Состав № 1 (на акриловой основе)	Состав № 2 (на эпоксидной основе)	Состав № 3 (на силиконовой основе)
$\Delta m_{600}, \%$	79,28 (5*)	52,06 (4*)	46,51 (3*)
$ZO^{1100}, \%$	8,56 (5*)	38,88 (3*)	37,26 (3*)
$T_{дтг}, ^\circ\text{C}$	802,4 (5*)	985,8 (3*)	1079,3 (1*)
$v_{дтг}, \%/мин$	1,96 (2*)	0,80 (1*)	1,98 (2*)
Степень термостойкости	5	4	3

* Примечание: в скобках указана степень термостойкости по рассматриваемому критерию.

В соответствии с данными таблицы 2 среди изученных огнезащитных материалов самой низкой степенью термостойкости обладает состав на акриловой основе. Огнезащитные композиции на эпоксидной и силиконовой основе характеризуются четвертой и третьей степенями термостойкости соответственно.

Выводы

В результате научных изысканий при анализе литературных источников и экспериментальных данных термолитиза огнезащитных составов интумесцентного типа различной химической природы установлено, что для оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа целесообразно рас-

смагивать следующие критерии оценки: потеря массы при 600 °С, зольный остаток при температуре 1100 °С, температура максимума потери массы в интервале температур 700–1100 °С и скорость потери массы в интервале температур 700–1100 °С.

Разработанную классификацию термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа предлагается использовать в методике оценки термостойкости огнезащитного состава интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли с целью прогноза огнезащитной эффективности покрытий вспучивающегося типа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Халтуринский Н.А., Крупкин В.Г. О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий // *Пожаровзрывобезопасность*. 2011. Т. 20. № 10. С. 33–36.

2. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспениваемых огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) // *Пожаровзрывобезопасность*. 2010. № 8. С. 11–58.

3. Chou C.S., Lin S.H., Wang C.I. Preparation and Characterization of the Intumescent Fire Retardant Coating with a New Flame Retardant // *Advanced Powder Technology*. 2009. No. 20. P. 169–176.

4. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part II: Mechanism of Action in Polypropylene-Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol // *Polym. Degrad. & Stab.* 1984. Vol. 7. P. 25–31.

5. Groenewoud W.M. Characterization of Polymers by Thermal Analysis. Elsevier Science, 2001. 396 p.

6. Беззапонная О.В., Головина Е.В. Оценка влияния минеральных наполнителей на термостойкость и горючесть огнезащитного состава интумесцентного типа на силиконовой основе // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91. № 1. С. 104–109.

7. Беззапонная О.В., Головина Е.В., Акулов А.Ю., Калач А.В., Шарапов С.В., Калач Е.В. Пути совершенствования огнезащитных терморасширяющихся составов для использования на объектах нефтегазового комплекса // *Пожаровзрывобезопасность*. 2017. Т. 26. № 12. С. 14–24. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.12.14-24.

8. Головина Е.В., Беззапонная О.В. Влияние кремнийсодержащих компонентов на термостойкость и снижение горючести огнезащитных составов интумесцентного типа // *Проблемы управления рисками в техносфере*. 2018. № 2 (46). С. 110–119.

9. Оценка качества огнезащиты и установления вида огнезащитных покрытий на объектах: руководство. М.: ВНИИПО, 2010. 14 с.

REFERENCES

1. Khalturinskii N.A., Krupkin V.G. O mekhanizme obrazovaniya ognezashchitnykh vspuchivayushchikhsya pokrytii [On Mechanism of Fire Retardant Intumescent Coating Formation]. *Pozharovzryvobezopasnost' — Fire and Explosion Safety*, 2011, Vol. 20, No. 10, pp. 33–36. [in Russian].

2. Nenakhov S.A., Pimenova V.P. Fiziko-khimiya vspenivayushchikhsya ognezashchitnykh pokrytii na osnove polifosfata ammoniya (Literaturnyi obzor) [Physico-Chemical Foaming Fire-Retardant Coatings Based on Ammonium Polyphosphate (Review of the Literature)]. *Pozharovzryvobezopasnost' — Fire and Explosion Safety*, 2010, No. 8, pp. 11–58. [in Russian].

3. Chou C.S., Lin S.H., Wang C.I. Preparation and Characterization of the Intumescent Fire Retardant Coating with a New Flame Retardant. *Advanced Powder Technology*, 2009, No. 20, pp. 169–176.

4. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part II: Mechanism of Action in Polypropylene-Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol. *Polym. Degrad. & Stab.*, 1984, Vol. 7, pp. 25–31.

5. Groenewoud W.M. Characterization of Polymers by Thermal Analysis. *Elsevier Science*, 2001. 396 p.

6. Bezzaponnaya O.V., Golovina E.V. Otsenka vliyaniya mineral'nykh napolnitelei na termostoikost' i goryuchest' ognezashchitnogo sostava intumestsentnogo tipa na silikonovoi osnove [Effect of Mineral Fillers on the Heat Resistance and Combustibility of an Intumescent Fireproofing Formulation on Silicone Base]. *Zhurnal prikladnoi khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, Vol. 91, No. 1, pp. 104–109. [in Russian].

7. Bezzaponnaya O.V., Golovina E.V., Akulov A.Yu., Kalach A.V., Sharapov S.V., Kalach E.V. Puti sovshenstvovaniya ognezashchitnykh termorasshiryayushchikhsya sostavov dlya ispol'zovaniya na ob"ektakh neftegazovogo kompleksa [Ways of Improving the Fire Protecting Thermal Expanding Compositions for Use in Oil and Gas Industry]. *Pozharovzryvobezopasnost' — Fire and Explosion Safety*, 2017, Vol. 26, No. 12, pp. 14–24. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.12.14-24. [in Russian].

8. Golovina E.V., Bezzaponnaya O.V. Vliyanie kremniisoderzhashchikh komponentov na termostoikost' i snizhenie goryuchesti ognezashchitnykh sostavov intumestsentnogo tipa [The Influence of Siliceous Components on the Thermal Stability and Decrease of Flammability of Fire-Retardant Intumescent Compositions]. *Problemy upravleniya riskami v tekhnosfere — Problems of Technosphere Risk Management*, 2018, No. 2 (46), pp. 110–119. [in Russian].

9. Otsenka kachestva ognezashchity i ustanovleniya vida ognezashchitnykh pokrytii na ob"ektakh: rukovodstvo [Assessment of the Quality of Fire Protection and Establish the Type of Fire-Retardant Coatings on Objects: Manual]. Moscow, VNIPO, 2010. 14 p. [in Russian].

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ
ABOUT THE AUTHORS

Головина Екатерина Валерьевна, научный сотрудник адъюнктуры, Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Ekaterina V. Golovina, Researcher of the Graduate Military Course, Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg, Russian Federation

e-mail: uigps@uigps.ru

Беззапонная Оксана Владимировна, канд. техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник адъюнктуры, Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Oksana V. Bezzaponnaya, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, Leading Researcher of the Graduate Military Course, Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg, Russian Federation

e-mail: bezzaponnaya@mail.ru

Акулов Артем Юрьевич, канд. техн. наук, доцент, начальник адъюнктуры, Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Artem Yu. Akulov, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, Head of the Graduate Military Course, Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg, Russian Federation

e-mail: akulov-07@mail.ru

Сатюков Роман Сергеевич, канд. техн. наук, доцент, начальник кафедры пожарной безопасности технологических процессов, Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Roman S. Satyukov, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, Head of Technological Processes Fire Safety Department, Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg, Russian Federation

e-mail: pbtp66@yandex.ru