

УДК 614.841.343:539.097

79990252529@yandex.ru

**УСЛОВИЯ СИНТЕЗА АБЛЯЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ
ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ
ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОВК И ПОВЫШЕНИЯ ПОЖАРНОЙ
БЕЗОПАСНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО
КОМПЛЕКСА**

**CONDITIONS FOR THE SYNTHESIS OF ABLATION-DESORPTION
FIRE-RETARDANT COATINGS IN ORDER TO INCREASE
THE FIRE-RETARDANT EFFICIENCY OF HVAC AND INCREASE
THE FIRE SAFETY OF EQUIPMENT FOR OIL AND GAS FACILITIES**

*Ивахнюк Г. К., доктор химических наук, профессор,
Столяров С. О., Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России,
Санкт-Петербург*

*Ivakhnyuk G., Stolyarov S., Saint Petersburg University
State Fire Service EMERCOM of Russia, Saint Petersburg*

Представлены результаты по оценке влияния дополнительных способов синтеза и цеолитов с микрокапсулированной водой на огнезащитную эффективность огнезащитных вспучивающихся композиций с применением эпоксидных смол в условиях воздействия факельного горения углеводородов. Экспериментальная часть включала исследования методом синхронного термического анализа, определение адгезии методом отрыва, установление взаимосвязи свойств огнезащитного покрытия с условиями синтеза методом регрессионного анализа, определение времени наступления предельного состояния в условиях теплового и эрозийного воздействия углеводородов. Модификация огнезащитного состава цеолитами с использованием дополнительных способов синтеза ведет к повышению огнезащитной эффективности, адгезионной прочности, термической стабильности, снижению горючести огнезащитного состава. Данные результатов исследований отражают возможность применения цеолитов и дополнительных способов синтеза в качестве способа повышения эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий на основе эпоксидных смол в условиях факельного горения углеводородов.

Ключевые слова: модификация, синтез, огнезащитная эффективность, цеолиты, микрокапсулирование, эксплуатационные характеристики.

The results of assessing the effect of additional synthesis methods and zeolites with micro-encapsulated water on the fire retardant efficiency of fire retardant intumescent compositions using epoxy resins under the influence of hydrocarbon flaring are presented. The experimental part included studies by the method of simultaneous thermal analysis, determination of adhesion by the pull-off method, establishment of the relationship between the properties of a fire retardant coating and synthesis conditions by the method of regression analysis, determination of the time of the onset of the limiting state under conditions of thermal and erosive effects of hydrocarbons. Modification of a fire retardant with zeolites using additional synthesis methods leads to an increase in fire retardant efficiency, adhesive strength, thermal stability, and a decrease in the flammability of the fire retardant. The data of the research results reflect the possibility of using zeolites and additional synthesis methods as

a way to improve the performance characteristics of fire retardant coatings based on epoxy resins under conditions of flaring of hydrocarbons.

Keywords: modification; synthesis; fire retardant efficiency; zeolites; microencapsulation; operational characteristics.

Наибольшую опасность среди пожаров представляют углеводородные пожары, характерные для объектов НГК. Они характеризуются стремительным ростом температуры и эрозийным воздействием турбулентных потоков пламени на конструкции оборудования технологического комплекса [1].

В целях снижения последствий от пожаров подобного типа и недопущения большого материального ущерба для защиты конструкций различного назначения применяют огнезащитные вспучивающиеся покрытия. Проблемой таких покрытий являются низкие эксплуатационные характеристики, а именно низкие показатели термической стойкости, адгезионной прочности и огнезащитной эффективности в условиях высокотемпературного эрозийного воздействия пламени углеводородов [2].

Общее представление создания огнезащитных покрытий интумесцентного типа показывает, что для работы данной системы требуется определенное сочетание функциональных компонентов.

Процессы, протекающие в момент термического разрушения (термической деструкции) огнезащитной вспучивающейся композиции (ОВК), многообразны и требуют тщательного рассмотрения.

На огнезащитные свойства влияют:

- направления термического разложения;
- изменения теплового баланса за счет эндо- и экзотермических реакций;
- теплоизоляция полимера;
- препятствие взаимодействия горячих газов с зоной горения;
- создание среды обедненной кислородом на поверхности полимера.

В целом процессы, протекающие в ОВК, можно представить в следующем виде [3]:

- размягчение и расплавление полимерного пленкообразователя;

- выделение неорганических кислот;
- карбонизация источника углерода;
- разложение вспучивающегося агента с выделением газообразных продуктов термодеструкции.

Теоретический анализ по поиску оптимальных рецептур огнезащитных лакокрасочных покрытий и способов повышения их эксплуатационных характеристик показал, что наибольший эффект достигается у составов, учитывающих специфику пленкообразователя [4, 5, 6, 7].

Основные направления повышения эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий [8]:

- введение антипиренов-добавок (оксид алюминия, соединение кадмия, бора, висмута, кремния, галогена, фосфора);
- микрокапсулирование;
- применение реагентов;
- химическая модификация пленкообразователей;
- наномодификация;
- введение полифункциональных компонентов;
- физическая модификация [8].

Перспективным представляется использовать метод микрокапсулирования, т. к. данная технология позволяет применять вещества широкого класса без изменения химической структуры и снижать летучесть антипиренов, исключая его испарение в процессе отверждения полимера и выпотевания в процессе эксплуатации покрытия. При правильном подборе материала оболочки микрокапсулированного замедлителя горения удастся стабилизировать и даже улучшить физико-механические свойства покрытия. Метод микрокапсулирования позволяет снизить нежелательные побочные эффекты – коррозионное, каталитическое или ингибирующее – на процессы отверждения, старение и деструкцию пленкообразователей [9].

До настоящего времени отсутствуют данные по влиянию микрокапсулированных огнетушащих веществ в пористых адсорбентах в составе огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных материалов на их огнетушащую эффективность, поэтому целью настоящей работы является исследование условий синтеза на их эксплуатационные характеристики.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран огнезащитный атмосферостойкий вспучивающийся состав на основе эпоксидных смол «Термобарьер 2» (ТБ2) и отвердителя холодного отверждения полиэтиленполиамин (ПЭПА). В качестве модифицирующего агента использовались цеолиты с микрокапсулированной водой. Микрокапсулирование проводилось методом активной диффузии при температуре 60 °С в муфельной печи.

Синтез огнезащитной композиции осуществлялся посредством модификации ПЭПА, а именно в состав отвердителя депонировали цеолиты с микрокапсулированной водой в соотношении 1–5 % масс. Далее модифицированный отвердитель смешивался с пленкообразователем на основе диановых эпоксидных смол и механически перемешивался до однородного состояния. В результате синтеза и полимеризации модифицированного отвердителя с олигомерной основой конечным продуктом являлось огнезащитное вспучивающееся покрытие (рис. 1).

Нанесение огнезащитного состава осуществлялось в соответствии с технологическим регламентом №007 ТУ 20.03.22-007-30642285–2017. В качестве защищаемой поверхности использовались металлическое

подложки марки Ст3 размером 100×50×6 мм.

В момент полимеризации исследуемого огнезащитного состава половина образцов подвергалась электрофизическому воздействию с использованием генератора переменного тока низкой частоты (П) (Патент РФ на изобретение № 2479005).

Исследование адгезионной прочности осуществлялось методом отрыва по ГОСТ 32299–2013; ISO 4624.2002.

Исследование проводилось методом синхронного термического анализа (СТА). По результатам исследования коксового остатка (КО) был рассчитан кислородный индекс (КИ) по формуле Ван-Кревелена.

$$КИ = 17,5 + 0,4КО, \quad (1)$$

где КО – коксовый остаток, определенный при температуре 875 °С.

Исследование времени наступления предельного состояния огнезащитного состава проводилось на лабораторной установке, моделирующей условия теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов [10].

Результаты исследования

Исследования адгезионной прочности

Обнаружено увеличение адгезионной прочности при добавлении микрокапсулированных цеолитов в отвердитель на 9 % (рис.1) в сравнении с немодифицированными ОВК без применения дополнительных способов синтеза, что обусловлено уменьшением значения работы когезии и уменьшением поверхностного натяжения.

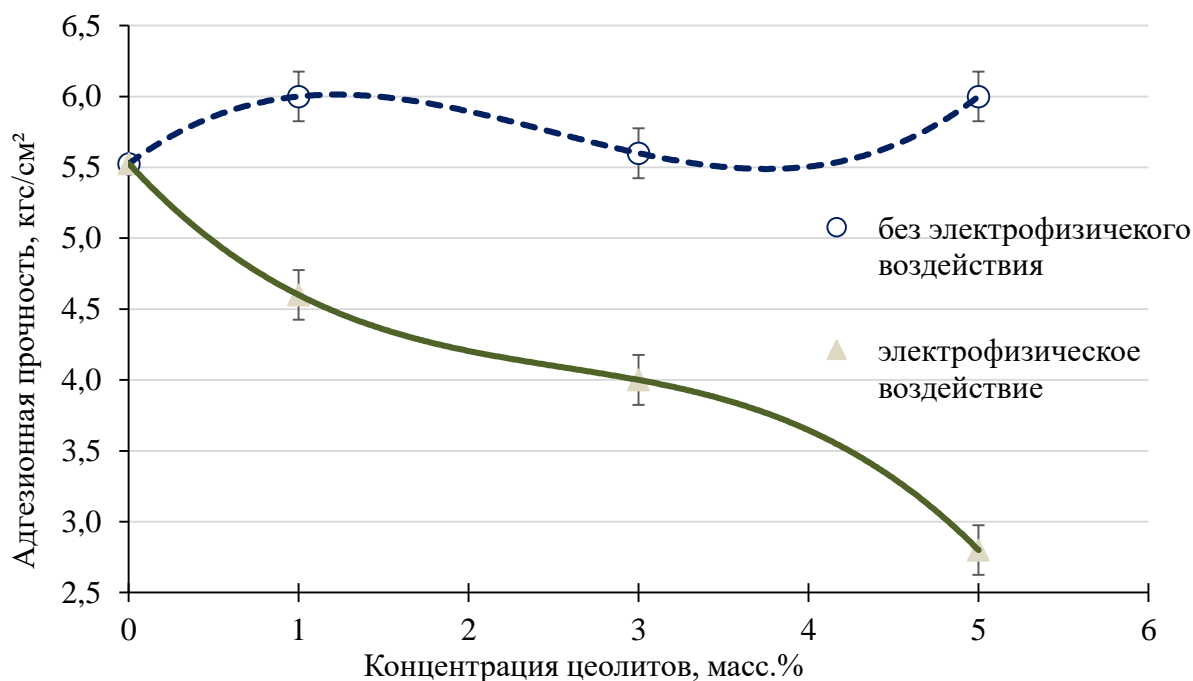


Рисунок 1. Адгезионная прочность огнезащитных покрытий, модифицированных цеолитами

Исследование термической стабильности

Анализ ТГ-кривой исследуемых образцов указывает на пять основных этапов потери массы огнезащитной композицией (рис. 2). Добавление астраленов и цеолитов в ОВК способствует поступательному увеличению зольного остатка (ЗО). Анализ результатов термического анализа свидетельствует о сравнительно высоких значениях коксового остатка для модифицируемых покрытий (21–27 %), что позволяет сделать вывод об увеличении показателей термической стабильности в сравнении с немодифицированными образцами.

Анализ кривых ДСК свидетельствует о наличии пяти экзотермических пиков у немодифицированных образцов, при добавлении цеолитов на термограмме ДСК прослеживается пять экзотермических пиков с более высокими значениями мощности, что объясняется поглощением теплоты на десорбцию воды и полиморфные модификации диоксида кремния, входящего в состав цеолитов. Скорость коксообразования увеличивается в диапазоне температур 200–300 °С, на 23 %, на участке 300–500 °С скорость термической деструкции замедляется на 51,5 %.

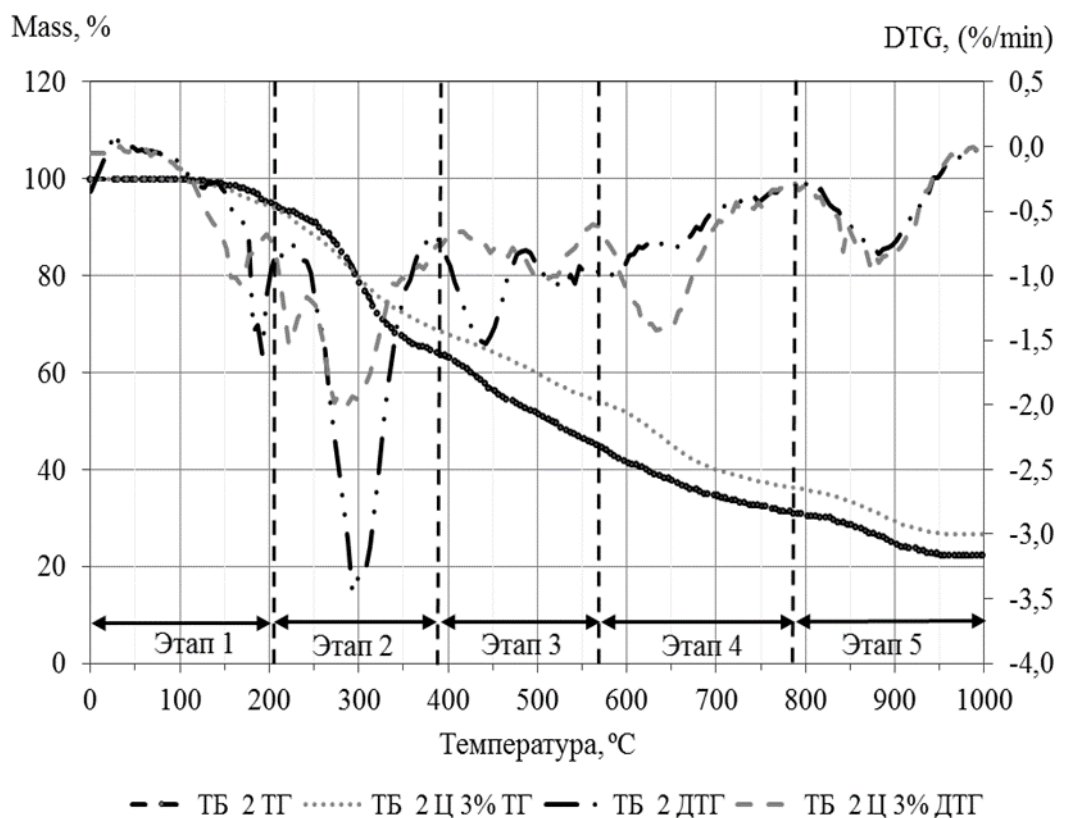


Рисунок 2. Термограмма ДТГ-анализа огнезащитного покрытия ТБ 2, ТБ 2 цеолит 3 %

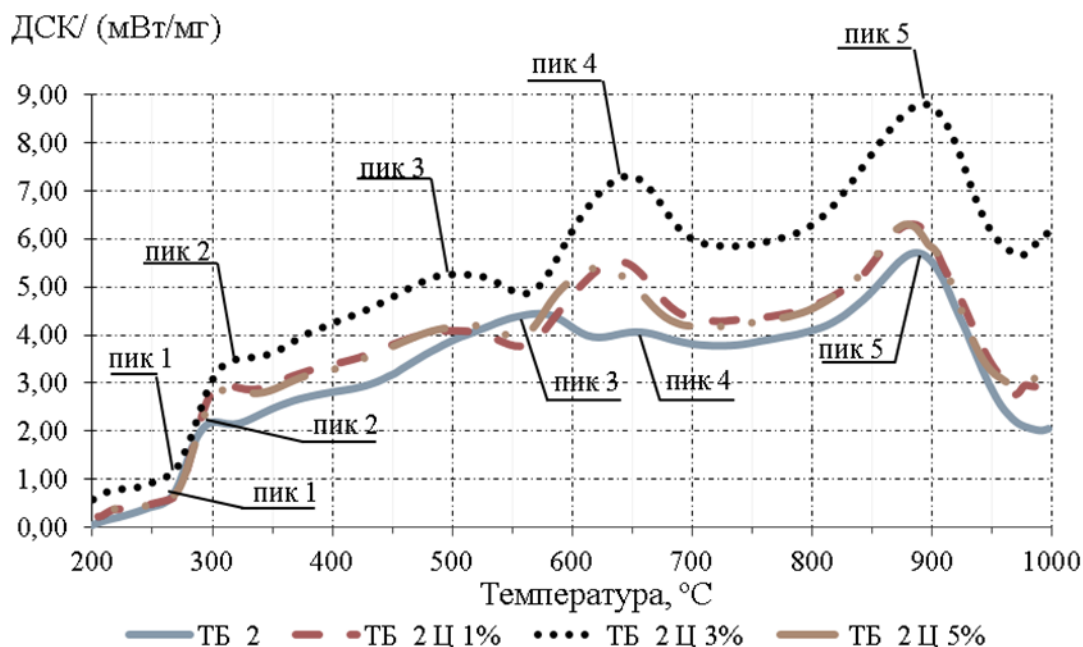


Рисунок 2. Термограммы ДСК-исследуемых образцов (среда испытания – воздух, скорость нагрева 10 °C/мин)

Исследование горючести

Было выявлено, что добавление цеолитов способствует увеличению КИ на 5–7 % (таблица 1).

Таблица 1
Результаты исследований горючести исследуемых образцов

Исследуемый образец	КО %	КИ %
ТБ 2	26	28
ТБ 2 Ц 1 масс. %	30	29
ТБ 2 Ц 2 масс. %	30	30
ТБ 2 Ц 3 масс. %	31	30
ТБ 2 Ц 4 масс. %	32	30
ТБ 2 Ц 5 масс. %	32	30

Исследование времени наступления предельного состояния

По результатам испытания исследуемых образцов было выявлено, что добавление цеолитов в систему ОВК способствует улучшению данных характеристик.

При воздействии факельного горения углеводородов контрольный образец достигает предельной температуры 500 °С на 65

мин, в то время как образцы, модифицированные цеолитами с применением дополнительных методов синтеза, способны выдерживать данный режим испытаний в течение более длительного времени и эффективнее в среднем на 135 % (таблица 2).

Таблица 2
Результаты исследований горючести исследуемых образцов

Исследуемый образец	Время наступления предельного состояния, мин
ТБ 2	65
ТБ 2 Ц 1 масс. %	78
ТБ 2 Ц 2 масс. %	87
ТБ 2 Ц 3 масс. %	153
ТБ 2 Ц 4 масс. %	137
ТБ 2 Ц 5 масс. %	120

Обсуждение результатов исследования

По результатам исследования для выявления зависимости эксплуатационных свойств исследуемого огнезащитного состава на процесс наступления предельного

состояния защищаемой поверхности в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов была построена модель регрессии.

Таблица 3
Состав переменных для регрессионного анализа

ВП, ВФ	Характеристика	Единицы измерений
X_1	Концентрация цеолитов; φ	% об.
X_2	Коэффициент вспучивания ($K_{вс}$)	$h_{вс}/h_0$
X_3	Теплота экзотермического пика 2	Т °С
Y	Время достижения предельного состояния металла (500 °С)	мин

$$Y_{\text{цеолит}} = 9,751 \cdot X_1^2 \cdot X_2 \cdot X_3^2 - 1,081 \cdot X_1^2 \cdot X_2 \cdot X_3 + 13,17 \cdot X_1 \cdot X_2^2 + 16,11 \cdot X_2^2 \quad (1)$$

Таким образом, результаты регрессионного анализа отражают, что решающими факторами процесса наступления предельного состояния защищаемой поверхности с применением синтезированных огнезащитных покрытий являются эксплуатационные показатели. Данные модели позволяют разработать технологию синтеза огнезащитных покрытий с целью защиты металлоконструкций от теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов.

Выводы

Выявлено изменение поверхностных и внутриобъемных преобразований на огнезащитную эффективность синтезированных огнезащитных покрытий (уменьшение теплопередачи к защищаемой поверхности на 53 %, увеличение общего теплового эффекта на 133–243,5 Дж/г, увеличение удельной

теплоемкости материала на 11,7–18,3 Дж/г·К, увеличение скорости коксообразования в диапазоне температур 200–300 °С, на 23–59 %, уменьшение скорости термической деструкции на участке 300–700 °С на 51,5–63 %.)

Исследованы способы повышения эксплуатационных характеристик огнезащитных составов на основе эпоксидных смол. Определены направления повышения эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий для металлических конструкций оборудования объектов НГК (введение цеолитов с микрокапсулированной водой (1–5 % масс.) в состав ПЭПА, с последующим синтезированием пленкообразователем, ультразвуковое диспергирование, микрокапсулирование методом активной диффузии).

Литература

1. Beyler C. L. Fire hazard calculations for large, open hydrocarbon fires // SFPE handbook of fire protection engineering. Springer, New York, NY, 2016. С. 2591–2663.
2. Wang Z., Han E., Ke W. Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating // Surface and Coatings Technology. 2006. Т. 200. № 20–21. С. 5706–5716.
3. Gravit M. V., Golub E. V., Antonov S. P. Fire protective dry plaster composition for structures in hydrocarbon fire // Инженерно-строительный журнал. 2018. № 3. С. 86–94.
4. Gillani Q. F. et al. Thermal degradation and pyrolysis analysis of zinc borate reinforced intumescent fire retardant coatings // Progress in Organic Coatings. 2018. Т. 123. С. 82–98.
5. Saxena N. K., Gupta D. R. Development and evaluation of fire retardant coatings // Fire technology. 1990. Т. 26. № 4. Р. 329–341.
6. Yew M. C., Sulong N. H. R. Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel // Materials & Design. 2012. Т. 34. С. 719–724.
7. Zia-ul-Mustafa M. et al. Thermal and pyrolysis analysis of minerals reinforced intumescent fire retardant coating // Progress in Organic Coatings. 2017. Т. 102. С. 201–216.
8. Gan W. et al. Fire-resistant structural material enabled by an anisotropic thermally conductive hexagonal boron nitride coating // Advanced Functional Materials. 2020. Т. 30. № 10. Р. 1909196.
9. Liu Z. et al. Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on the durability and fire resistance of waterborne intumescent fire-retardant coatings // Journal of Coatings Technology and Research. 2019. Т. 16. № 1. С. 135–145.
10. Цой А. А. Влияние условий факельного углеводородного горения на огнезащитные покрытия стальных конструкций // Новая наука: теоретический и практический взгляд. 2016. Ч. 2. С. 211–213.

References

1. Beyler C. L. Fire hazard calculations for large, open hydrocarbon fires // SFPE handbook of fire protection engineering. Springer, New York, NY, 2016. P. 2591–2663.
2. Wang Z., Han E., Ke W. Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-aging properties of flame-retardant coating // Surface and Coatings Technology. 2006. Т. 200. No. 20–21. P. 5706–5716.
3. Gravit M. V., Golub E. V., Antonov S. P. Fire protective dry plaster composition for structures in hydrocarbon fire // Engineering and construction journal. 2018. No. 3. P. 86–94.
4. Gillani Q. F. et al. Thermal degradation and pyrolysis analysis of zinc borate reinforced intumescent fire retardant coatings // Progress in Organic Coatings. 2018. Т. 123. P. 82–98.

5. Saxena N. K., Gupta D. R. Development and evaluation of fire retardant coatings // Fire technology. 1990. T. 26. No. 4. P. 329–341.
6. Yew M. C., Sulong N. H. R. Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel // Materials & Design. 2012. T. 34. P. 719–724.
7. Zia-ul-Mustafa M. et al. Thermal and pyrolysis analysis of minerals reinforced intumescent fire retardant coating // Progress in Organic Coatings. 2017. T. 102. P. 201–216.
8. Gan W. et al. Fire-resistant structural material enabled by an anisotropic thermally conductive hexagonal boron nitride coating // Advanced Functional Materials. 2020. T. 30. No. 10. P. 1909196.
9. Liu Z. et al. Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on the durability and fire resistance of waterborne intumescent fire-retardant coatings // Journal of Coatings Technology and Research. 2019. T. 16. No. 1. P. 135–145.
10. Tsoi A. A. Influence of conditions of flare hydrocarbon combustion on fire-retardant coatings of steel structures // New science: theoretical and practical view. Ch. 2. 2016. P. 211–213.