

УДК 614.841

ekaterinagolovina@yandex.ru

**ПРОБЛЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ****THE PROBLEM OF STUDYING THE THERMOPHYSICAL PROPERTIES
OF INTUMESCENT FLAME RETARDANT MATERIALS**

*Головина Е. В., кандидат технических наук,
Хабибуллина Н. В., кандидат сельскохозяйственных наук,
Красильникова М. А., Дан В. П.,
Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург*

*Golovina E., Khabibullina N., Krasilnikova M., Dan V.,
Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia, Yekaterinburg*

В статье обозначена проблема исследования теплофизических свойств вспучивающихся огнезащитных покрытий, применяемых на объектах нефтегазовой отрасли для защиты металлических конструкций. Проведен анализ основных теплофизических свойств веществ и материалов: теплопроводность, теплоёмкость и температуропроводность. Изучены особенности анализируемых характеристик применительно к терморасширяющимся огнезащитным составам. Проведен анализ научной литературы и сделан вывод о недостаточной изученности теплопроводности, теплоёмкости и температуропроводности применительно к огнезащитным материалам. Приведены примеры исследований теплофизических свойств терморасширяющихся огнезащитных материалов отдельными авторами, и сделан вывод о необходимости изучения теплофизических характеристик не только самого огнезащитного покрытия, но и образующегося теплоизолирующего слоя – пенококса на этапе его формирования, полной интумесценции и начале выгорания. Выдвинуто предположение о зависимости теплофизических свойств огнезащитных материалов от природы связующего и наличия определенных компонентов в составе огнезащитного покрытия. Сделан вывод о необходимости изучения теплофизических характеристик огнезащитных вспучивающихся составов для определения их «работоспособности».

Ключевые слова: огнезащита, огнезащитный вспучивающийся состав, теплофизические характеристики, теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность.

The article outlines the problem of studying the thermophysical properties of intumescent flame-retardant coatings used at oil and gas industry facilities to protect metal structures. The analysis of the main thermophysical properties of substances and materials such as thermal conductivity, heat capacity and thermal conductivity is carried out. The features of the analyzed characteristics in relation to thermally expanding flame retardants are studied. The analysis of scientific literature is carried out and the conclusion is made about the insufficient knowledge of thermal conductivity, heat capacity and thermal conductivity in relation to flame retardant materials. Examples of studies of the thermophysical properties of thermally expanding flame-retardant materials by individual authors are given and the conclusion is made that it is necessary to study the thermophysical characteristics of not only the flame-retardant coating itself, but also the resulting heat-insulating layer - foam at the stage of its formation, complete intumescence and the beginning of burnout. The assumption is made about the dependence of the thermophysical properties

of flame retardant materials on the nature of the binder and the presence of certain components in the composition of the flame retardant coating. It is concluded that it is necessary to study the thermophysical characteristics of flame-retardant swelling compounds to determine their "operability".

Keywords: fire protection, flame retardant intumescent composition, thermophysical characteristics, thermal conductivity, heat capacity, thermal conductivity.

Постановка проблемы

Металлические конструкции, изменяемые на объектах нефтегазовой отрасли, требуют особого внимания к защите от воздействия огня, поскольку при достижении 500 °С несущая способность металлоконструкций утрачивается. Одним из эффективных способов защиты металлических конструкций являются терморасширяющиеся огнезащитные составы, поскольку при воздействии высоких температур они увеличиваются в объеме, образуя пенококсы, который позволяет увеличить время, при котором металлическая конструкция сохраняет свои прочностные характеристики и уменьшает скорость ее нагрева.

На предприятиях нефтехимической промышленности существует вероятность развития углеводородного режима пожара, для которого свойственны резкий скачок температуры пламени (в течение 5 минут температура достигает значений 1100 °С) и аэродинамическое воздействие на поверхность защищаемой конструкции. Следовательно, защита объектов нефтегазового комплекса предъявляет повышенные требования к применяемым средствам огнезащиты. В связи с этим, исследование теплофизических характеристик и понимание теплофизических процессов, происходящих в огнезащитных материалах, в настоящее время представляется важной и актуальной задачей.

Анализ изученности проблемы

Многие ученые в своих трудах исследовали теплофизические параметры веществ и материалов. Некоторые авторы [1] считают температуропроводность и теплопроводность наиболее значимыми теплофизическими величинами, так как именно

данные параметры характеризуют процессы теплопереноса и изменения температуры веществ и материалов.

Однако большинство исследователей [2–6] сходятся во мнении, что теплофизические свойства в первую очередь представляются в виде трех основных величин: теплопроводность, молярная или удельная теплоемкость и температуропроводность. Взаимосвязь данных параметров можно выразить следующим образом:

$$\lambda = c_p \cdot a \cdot \rho, \quad (1)$$

где λ – теплопроводность; c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении; a – температуропроводность.

В общем понимании анализируемые свойства характеризуют реакцию веществ и материалов к воздействию на них тепла. Теплопроводность и температуропроводность обладают способностью проводить тепло, теплоемкость характеризуется способностью поглощать тепло.

Теплопроводность – способность материала проводить тепло от более нагретых участков материала к менее нагретым. Данный параметр находится в зависимости от химического состава материала, температуры, плотности, влажности, пористости исследуемого вещества.

Теплоемкость – величина, которая показывает, какое количество теплоты требуется для изменения температуры материала на 1 °С. Отношение теплоемкости к определенному количеству вещества называется удельной теплоемкостью [3].

Температуропроводность представляет собой параметр, характеризующий скорость изменения температуры вещества в нестационарных тепловых процессах и

выражается отношением теплопроводности к теплоёмкости единицы объема вещества:

$$a = \lambda / \rho \cdot c_p, \text{ м}^2/\text{с} \quad (2)$$

Уравнение (1) называется дифференциальным уравнением теплопроводности. Оно устанавливает связь между временным и пространственным изменением температуры в любой точке тела, в котором происходит процесс теплопроводности.

Коэффициент температуропроводности a является физическим параметром вещества, используется при описании нестационарных тепловых процессов и характеризует скорость изменения температуры. Если коэффициент теплопроводности характеризует способность тел проводить тепло, то коэффициент температуропроводности является мерой теплоинерционных свойств тела. Из уравнения (2) следует, что изменение температуры во времени для любой точки пространства пропорционально величине a . Иначе говоря, скорость изменения температуры в любой точке тела будет тем больше, чем больше коэффициент температуропроводности a . Поэтому, при прочих равных условиях, выравнивание температур во всех точках пространства будет происходить быстрее в том теле, которое характеризуется большим коэффициентом температуропроводности. Величина коэффициента температуропроводности зависит от природы вещества. Например, жидкости и газы обладают большой тепловой инерционностью и, следовательно, малым коэффициентом температуропроводности. Металлы обладают малой тепловой инерционностью, так как они имеют большой коэффициент температуропроводности.

Так как дифференциальное уравнение теплопроводности (1) выведено на основе общих законов физики, то оно описывает явление переноса тепловой энергии в самом общем виде. Поэтому можно сказать, что полученное дифференциальное

уравнение описывает целый класс явлений теплопереноса. Чтобы из бесчисленного количества этих явлений выделить рассматриваемый процесс и дать его полное математическое описание, к дифференциальному уравнению необходимо присоединить математическое описание всех частных особенностей рассматриваемого процесса. Эти частные особенности, которые совместно с дифференциальным уравнением дают полное математическое описание конкретного процесса теплопереноса, называются условиями однозначности [4; 5].

Условия однозначности включают в себя: геометрические условия, характеризующие форму и размеры тела, в котором протекает процесс; физические условия, характеризующие физические свойства среды и тела; временные и начальные условия, характеризующие распределение температур в изучаемом теле в начальный момент времени; граничные условия, характеризующие взаимодействие рассматриваемого тела с окружающей средой.

Изучению теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности веществ и материалов посвящено множество исследований, однако стоит отметить, что в основном анализируются строительные материалы [7–9], в то время как изучению огнезащитных материалов уделяется гораздо меньше внимания.

Так, в работе [10] приводится анализ процессов теплопереноса и теплофизических свойств терморасширяющихся огнезащитных материалов. В статье [11] описывается модель математического моделирования нагревания и термического разложения огнезащитных покрытий с дальнейшим проведением экспериментальных испытаний. В работе [12] при помощи компьютерного моделирования авторами предлагается математическая модель теплопереноса в интумесцентных огнезащитных материалах.

Как можно заметить, некоторые исследователи предпринимают попытки с

помощью математических методов построить прогнозы изменения теплофизических свойств огнезащитных покрытий при воздействии огня. Действительно, приведенные в научных работах [13–16] полученные с помощью математического моделирования расчетные значения имеют вполне убедительную схожесть с экспериментальными данными.

В то же время основное внимание исследователей обращено на изучение теплофизических характеристик самого вспучивающегося покрытия, в то время как представляет научный и практический интерес изучение теплопроводности пенококсового слоя на разных его стадиях: в начале процесса интумесценции, в стадии полного его образования и в стадии разрушения (выгорания).

Наиболее глубоко теплофизические свойства рассмотрены в статье [17], где автором предпринята попытка установить взаимосвязь между разными параметрами огнезащитного материала, например, такими как теплопроводность состава до вспучивания, толщина подложки, объемная кратность вспучивания и др.

Для исследования теплопроводности составов вспучивающегося типа важно учитывать природу связующего и набор компонентов, входящих в формулу огнезащитного материала. Можно сделать предположение, что покрытия разной химической природы (на водной основе, акриловой основе, на основе эпоксидных смол, на основе каучука), а также в своем составе имеющие разные модифицирующие добавки (углеродсодержащие, минеральные) будут иметь разные физико-химические свойства.

Как известно, наибольшей теплопроводностью обладают материалы, которым присущи высокая плотность. С увеличением пористости теплопроводность падает, т. е. материалы с большим количеством пор обладают низкой теплопроводностью. В обычных условиях поры заполнены воздухом, теплопроводность которого очень мала. Данный этап характерен

для периода формирования пенококсов в интервале температур 250–600 °С [18]. Однако при дальнейшем воздействии пламени термоизолирующий слой начинает разрушаться, и, следовательно, наблюдается снижение теплофизических свойств вспучивающихся покрытий. Перед исследователями стоит задача изучения теплофизических характеристик огнезащитных составов интумесцентного типа разной химической природы и различного компонентного состава для определения «работоспособности» анализируемых материалов.

Выводы:

1) изучение закономерностей протекания процессов теплопроводности в огнезащитных вспучивающихся составах является актуальной задачей, стоящей перед исследователями;

2) несмотря на наличие научных трудов, включающих изучение теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости веществ и материалов, необходимо отметить относительно небольшое количество научных публикаций, содержащих исследование теплофизических характеристик огнезащитных терморасширяющихся составов;

3) при исследовании вспучивающихся огнезащитных материалов следует обратить внимание на изучение теплопроводности пенококсового слоя на разных его стадиях: в начале процесса интумесценции, в стадии полного его образования и в стадии разрушения (выгорания);

4) значительное влияние на теплофизические свойства анализируемых огнезащитных составов оказывают их связующее и отдельные компоненты (модифицирующие добавки);

5) теплофизические характеристики материала необходимы для оценки огнезащитной способности огнезащитного вспучивающегося покрытия. Таким образом, анализ теплофизических характеристик пенококсового слоя при воздействии высо-

ких температур дает исследователям ценную информацию для оценки «работоспособности» самого покрытия.

Литература

1. Цвиркун С. В., Круковский П. Г. Идентификация теплофизических характеристик огнезащитных материалов по экспериментальным данным огневых испытаний // Промышленная теплотехника. 2004. Т. 26, № 6. С. 89–93.
2. Асеева З. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М., 1981. 241 с.
3. Волков Д. П., Кулиева Л. А., Успенская М. В., Токарев А. В. Исследование теплопроводности полимерных композиционных материалов // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2009. Т. 52, № 1. С. 75–77.
4. Михайлин Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб., 2011. 416 с.
5. Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М., 1970. 224 с.
6. Дробыш А. С., Кудряшов В. А. Результаты исследований горючести и теплостойкости композиционных материалов // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. 2014. № 1. С. 193–195.
7. Элефтериади К. Ю. Теплопроводность строительных материалов // Новая наука: Теоретический и практический взгляд. 2016. № 6–2 (87). С. 164–167.
8. Назиров Р. А., Новиков Н. С., Жжонных А. М. Исследование влияния низкого вакуума на теплопроводность различных строительных материалов // Science Time. 2016. № 1 (25). С. 349–356.
9. Карпов Д. Ф. Активный метод теплового контроля теплопроводности строительных материалов и изделий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2019. № 7. С. 57–62.
10. Зверев В. Г., Гольдин В. Д., Несмелов В. В., Цимбалюк А. Ф. Моделирование тепло- и массопереноса во вспучивающихся огнезащитных покрытиях // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 2. С. 90–98.
11. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Рудзинский В. П. Математическое моделирование работы огнезащиты, содержащей в своем составе воду // Пожаровзрывобезопасность. 1997. Т. 6, № 3. С. 21–30.
12. Исаков Г. Н., Кузин А. Я., Перевалов А. В. Применение компьютерного моделирования при оценке огнезащитной эффективности покрытий // Докл. 2 Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности». Санкт-Петербург, 20–22 мая 1997. – СПб., 1997. – 98 с.
13. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Рудзинский В. П. Математическое моделирование работы и определение комплекса характеристик вспучивающейся огнезащиты // Пожаровзрывобезопасность. 1997. № 3. С. 21–30.
14. Голиков А. Д., Черкасов Е. Ю. Расчет прогрева стальных конструкций с огнезащитными вспучивающимися покрытиями путем использования эффективных значений коэффициента теплопроводности // Пожары и окружающая среда: мат. XVII междунар. науч.-практ. конф. М., 2002. С. 223–226.
15. Голиков А. Д., Черкасов Е. Ю., Попов Е. Б. Апробация методики расчета нагрева стальных конструкций с огнезащитным вспучивающимся покрытием с использованием эффективного коэффициента теплопроводности // Пожары и окружающая среда: мат. XVII междунар. науч.-практ. конф. М., 2002. С. 226–228.
16. Гаращенко А. Н., Страхов В. Л., Устрехов А. И. Результаты исследований и расчетов толщин вспучивающегося огнезащитного покрытия «ПРОТЕРМ СТИЛ» // Пожары и окружающая среда: мат. XVII междунар. науч.-практ. конф. М., 2002. С. 253–255.
17. Еремина Т. Ю. Моделирование и оценка огнезащитной эффективности вспучивающихся огнезащитных составов // Пожаровзрывобезопасность. 2003. № 5. С. 22–29.
18. Головина Е. В., Беззапонная О. В., Акулов А. Ю. Методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли. Екатеринбург, 2020. 173 с.

References

1. Cvirkun S. V., Krukovskij P. G. Identifikaciya teplofizicheskikh harakteristik ognezashchitnykh materialov po eksperimental'nym dannym ognevykh ispytaniy // Promyshlennaya teplotekhnika. 2004. T. 26, № 6. S. 89–93.
2. Aseeva Z. M., Zaikov G. E. Gorenie polimernykh materialov. M., 1981. 241 s.
3. Volkov D. P., Kulieva L. A., Uspenskaya M. V., Tokarev A. V. Issledovanie teploprovodnosti polimernykh kompozitsionnykh materialov // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Priborostroenie. 2009. T. 52, № 1. S. 75–77.
4. Mihajlin Yu. A. Teplo-, termo- i ognestojkost' polimernykh materialov. SPb., 2011. 416 s.
5. Magaril R. Z. Mekhanizm i kinetika gomogennykh termicheskikh prevrashchenij uglevodородov. M., 1970. 224 s.
6. Drobyshev A. S., Kudryashov V. A. Rezul'taty issledovanij goryuchesti i teplostojkosti kompozitsionnykh materialov // Problemy obespecheniya bezopasnosti pri likvidatsii posledstvij chrezvychajnykh situacij. 2014. № 1. S. 193–195.

7. Elefteriadi K. Yu. Teploprovodnost' stroitel'nyh materialov // Novaya nauka: Teoreticheskij i prakticheskij vzglyad. 2016. № 6–2 (87). S. 164–167.
8. Nazirov R. A., Novikov N. S., ZHzhonyh A. M. Issledovanie vliyaniya nizkogo vakuuma na teploprovodnost' razlichnyh stroitel'nyh materialov // Science Time. 2016. № 1 (25). S. 349–356.
9. Karpov D. F. Aktivnyj metod teplovogo kontrolya teploprovodnosti stroitel'nyh materialov i izdelij // Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. SHuhova. 2019. № 7. S. 57–62.
10. Zverev V. G., Gol'din V. D., Nesselov V. V., Cimbalyuk A. F. Modelirovanie teplo- i massoperenosa vo vspuchivayushchihsya ogneshchitnyh pokrytyah // Fizika gorenija i vzryva. 1998. T. 34, № 2. S. 90–98.
11. Strahov V. L., Garashchenko A. N., Rudzinskij V. P. Matematicheskoe modelirovanie raboty ogneshchity, sodержashchej v svoem sostave vodu // Pozharovzryvobezopasnost'. 1997. T. 6, № 3. S. 21–30.
12. Isakov G. N., Kuzin A. Ya., Perevalov A.V. Primenenie komp'yuternogo modelirovaniya pri ocenke ogneshchitnoj effektivnosti pokrytij // Dokl. 2 Vseross. nauch.-prakt. konf. s mezhdunar. uch. «Novoe v ekologii i bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti». Sankt-Peterburg, 20–22 maya 1997. – SPb., 1997. – 98 s.
13. Strahov V. L., Garashchenko A. N., Rudzinskij V. P. Matematicheskoe modelirovanie raboty i opredelenie kompleksa harakteristik vspuchivayushchejsya ogneshchity // Pozharovzryvobezopasnost'. 1997. № 3. S. 21–30.
14. Golikov A. D., CHerkasov E. Yu. Raschet progrena stal'nyh konstrukcij s ogneshchitnymi vspuchivayushchimsya pokrytyami putem ispol'zovaniya effektivnyh znachenij koefficienta teploprovodnosti // Pozhary i okruzhayushchaya sreda: mat. XVII mezhdunar. nauch.-prakt. konf. M., 2002. S. 223–226.
15. Golikov A. D., CHerkasov E. Yu., Popov E. B. Aprobaciya metodiki rascheta nagreva stal'nyh konstrukcij s ogneshchitnym vspuchivayushchimsya pokrytiem s ispol'zovaniem effektivnogo koefficienta teploprovodnosti // Pozhary i okruzhayushchaya sreda: mat. XVII mezhdunar. nauch.-prakt. konf. M., 2002. S. 226–228.
16. Garashchenko A. N., Strahov V. L., Ustrekhov A. I. Rezul'taty issledovanij i raschetov tolshchin vspuchivayushchegosya ogneshchitnogo pokrytiya «PROTERM STIL» // Pozhary i okruzhayushchaya sreda: materialy XVII mezhdunar. nauch.-prakt. konf. M., 2002. S. 253–255.
17. Eremina T. Yu. Modelirovanie i ocenka ogneshchitnoj effektivnosti vspuchivayushchihsya ogneshchitnyh sostavov // Pozharovzryvobezopasnost'. 2003. № 5. S. 22–29.
18. Golovina E. V., Bezzaponnaya O. V., Akulov A. Yu. Metodika ocenki termostojkosti ogneshchitnyh sostavov intumescentnogo tipa dlya ob"ektov neftegazovoj otrasli. Ekaterinburg, 2020. 173 s.