УДК 614:84

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ, МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

INVESTIGATION OF INTUMESCENT FLAME RETARDANTS USED AT OIL AND GAS INDUSTRY FACILITIES BY THERMAL ANALYSIS AND MASS SPECTROMETRY

Е.В. Головина, О.В. Беззапонная, Н.В. Хабибуллина, Т.Х. Мансуров, Г.И. Болодьян

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

Ekaterina V. Golovina, Oksana V. Bezzaponnaya, Natalia V. Khabibullina, Timur Kh. Mansurov, Galina I. Bolodian

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

e-mail: ekaterinagolovina@yandex.ru

Аннотация. В статье обосновывается применение метода термического анализа для исследования огнезащитных составов интумесцентного типа для условий углеводородного горения, характерного для объектов нефтегазовой отрасли. В качестве объектов исследования были выбраны огнезащитные материалы на силиконовой основе и на основе эпоксидных смол, поскольку данные составы наиболее часто применяются на объектах нефтегазовой отрасли. Исследования проводились методом синхронного термического анализа, включающего термогравиметрический, дифференциально-термогравиметрический методы и метод



дифференциально-сканирующей калориметрии, а также методом масс-спектрометрии.

В результате проведенных исследований установлены общие закономерности протекания термоокислительной деструкции ДЛЯ анализируемых огнезащитных составов: наличие четырех основных этапов потери массы с наибольшей скоростью потери массы в интервале °C, 300–450 свидетельствующей об интенсивной температур интумесценции материала. Значение зольного остатка, соответствующего температурным условиям углеводородного горения (при температуре 1100 °C), выше у составов на основе эпоксидных смол, что подтверждает его большую термостойкость по отношению к огнезащитным материалам на силиконовой основе. Исследование анализируемых огнезащитных дифференциально-сканирующей составов методом калориметрии позволило определить эндо- и экзотермические эффекты, удельную теплоемкость, скорость тепловыделения в ходе термоокислительной деструкции. Установлено, что для определения огнезащитных функций огнезащитного состава суммарный тепловой эффект исследуемого огнезащитного материала должен быть как можно ниже. В результате анализа дифференциально-сканирующей калориметрии выявлено, что составы на основе силиконового связующего характеризуются более высоким экзотермическим эффектом, что свидетельствует о меньшей термостойкости по сравнению с эпоксидными составами интумесцентного типа.

Метод масс-спектрометрии подтверждает результаты, полученные методом синхронного термического анализа.

Abstract. The article substantiates the application of the thermal analysis method for the study of intumescent flame retardants for the conditions of hydrocarbon combustion typical for oil and gas combustion facilities. Silicone-based and epoxy-based flame-retardant materials were selected as the objects of the study, because these compositions are most often used at the facilities of the



oil and gas industry. The research was conducted using simultaneous thermal analysis, including the method of thermogravimetric, differential thermogravimetric method and differential scanning calorimetry as well as by mass spectrometry.

As a result, of the conducted studies, general regularities of the course of thermal-oxidative destruction for the analyzed flame retardants were established: the presence of four main stages of mass loss with the highest rate of mass loss in the temperature range of 300–450 °C, indicating intensive intumescence of the material. The value of bottom ash, which corresponds to the temperature conditions of hydrocarbon combustion (at 1100 °C), is higher in the compositions based on epoxy resins, which confirms its greater thermal resistance in relation to flame-retardant materials based on silicone. The study of the analyzed flame retardants by differential scanning calorimetry allowed us to determine the endoand exothermic effects, the specific heat capacity, and the rate of heat release during thermal-oxidative destruction. It is established that to determine the fireretardant functions of the fire retardant, the total thermal effect of the studied fireretardant material should be as low as possible. As a result of the differential scanning calorimetry analysis, it was revealed that the compositions based on the silicone binder are characterized by a higher exothermic effect, which indicates a lower heat resistance compared to the epoxy compositions of the intumescent type.

The mass spectrometry method confirms the results obtained by the synchronous thermal analysis method.

Ключевые слова: огнезащитный состав интумесцентного типа; углеводородное горение; метод термического анализа; термогравиметрический метод; дифференциально-термогравиметрический метод; метод дифференциально-сканирующей калориметрии; горючесть; термостойкость; масс-спектрометрия



Keywords: intumescent flame retardant; hydrocarbon combustion; thermal analysis method; thermogravimetric method; differential thermogravimetric method; differential scanning calorimetry method; flammability; heat resistance; mass spectrometry

Повышение пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли является одной из важнейших задач при обеспечении защиты людей и территорий от угроз техногенного характера. Предприятия нефтегазового характеризуются присутствием пожаро-взрывоопасных комплекса продуктов и сырья, что создает реальную опасность возникновения крупных техногенных аварий и катастроф. Конструкции (преимущественно стальные) резервуаров, оборудования, зданий и сооружений, а также конструкции танкеров и морских сооружений В случае подвергаются высокотемпературному воздействию. Среднеповерхностная температура пламени большинства нефтепродуктов достигает 1000 °C и выше [1]. В связи с этим вышеуказанные конструкции должны обладать повышенным сопротивлением к нагрузкам, обусловленным горением углеводородного топлива [2]. На сегодняшний день, одним из эффективных способов защиты металлических конструкций является применение интумесцентных (вспучивающихся) огнезащитных составов (O3C), особенностью которых является многократное увеличение в объеме при нагревании и образовании теплоизолирующего слоя [3].

Несмотря на огромное разнообразие представленных на рынке вспучивающихся огнезащитных составов, диапазон используемых связующих в интумесцентных системах достаточно узок [4, 5]. Как правило, наиболее широко применяются связующие, представляющие собой водные, сополимерные и стирол-акриловые дисперсии или их сополимеры, а также эпоксидные, силиконовые (каучуковые) связующие [6]. В качестве объектов исследования были выбраны огнезащитные составы интумесцентного типа



на силиконовой основе и на основе эпоксидных смол, поскольку на объектах нефтегазовой отрасли наиболее часто применяются огнезащитные материалы данного типа. Исследования проводились методами (CTA): синхронного термического анализа термогравиметрическим методом (ТГ), дифференциально-термогравиметрическим методом (ДТГ), методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и методом квадропульной масс-спектрометрии [7–9].

Результаты исследований и их обсуждение

Терморасширяющиеся огнезащитные составы на основе силиконового связующего

Анализируемые композиции относятся к огнезащитным силиконовым материалам для противопожарной защиты металлических конструкций, а также огнестойкой и влагозащитной отделки конструкций промышленных и строительных, в том числе на объектах нефтегазового комплекса.

Терморасширяющийся огнезащитный состав, представленный на термограмме (рисунок 1), на основе силиконового связующего содержит низкомолекулярный силан, микронизированную аммонийную соль полифосфорной кислоты, пентаэритрит, катализатор аминопропилтриметоксисилан и дибутилдиацетат олова при определенных соотношениях компонентов композиции.

Анализ ТГ кривой свидетельствует о четырех основных этапах потери массы огнезащитной композицией, о чём свидетельствуют четыре пика на дифференциальной термогравиметрической кривой. Последний этап потери массы достигает своего максимума при температуре 1075,5 °C и обусловлен процессом горения пенококсового слоя. Зольный остаток при температуре 1100 °C составил 37,56 %.



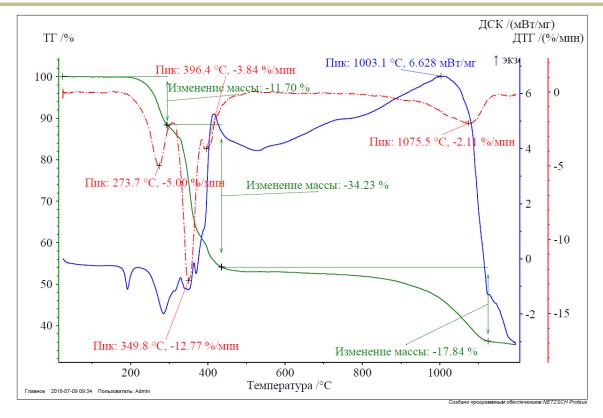


Рисунок 1. Термограмма огнезащитного покрытия на основе силиконового связующего (среда испытания – воздух, скорость нагрева 20 °C/мин)

Анализ дифференциальной сканирующей кривых калориметрии свидетельствует о существовании 4 эндотермических пиков. Первый эндопик соответствует температурной области морфологического перехода пентаэритрита [6]. Распад наступает при температуре 185 °C и оканчивается при температуре 210 °C. Следует отметить, что в соответствии с ТГ кривой начало потери массы происходит при температуре выше температуры плавления, обозначенной на ДСК кривой. Следовательно, разложение начинается после морфологической перестройки пентаэритрита. Второй пик в интервале температур 250-350 °C с максимумом при 285,6 °C обусловлен плавлением аммонийной соли полифосфорной кислоты, сопровождающееся выделением аммиака и паров воды. Оставшееся количество полифосфорной кислоты выступает в качестве катализатора пенообразования реакции при взаимодействии аминопропилтриметоксисиланом и характеризуется последними двумя эндотермическими пиками в интервале температур 350-400 °C.



Анализ кривых ионного тока, полученных методом квадрупольной масс-спектрометрии, показал выделение паров воды (кривые ионного тока с массовыми числами m/z = 17 а.е.м. и m/z = 18 а.е.м.), в интервале температур 250-450 °C, и приводящих к интумесценции материала (рисунок 2).

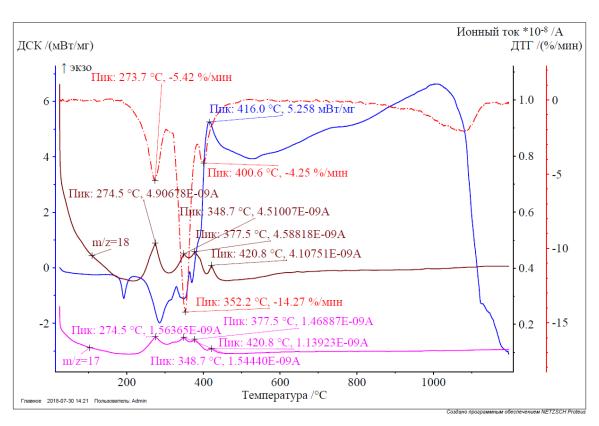


Рисунок 2. Кривые ионного тока с массовыми числами m/z=17 a.e.м. и m/z=18 a.e.м.

Кроме паров воды в этом же интервале температур выделяется аммиак (m/z = 17 a.e.м.), а также азотсодержащие соединения (амины, ацетамиды, цианамид), для которых характерны пики при массовых числах m/z = 30 a.e.m., m/z = 42 a.e.m., m/z = 41 a.e.m., соответственно, циклические азотсодержащие соединения (имидазол) m/z = 96 a.e.m. (рисунки 3, 4).



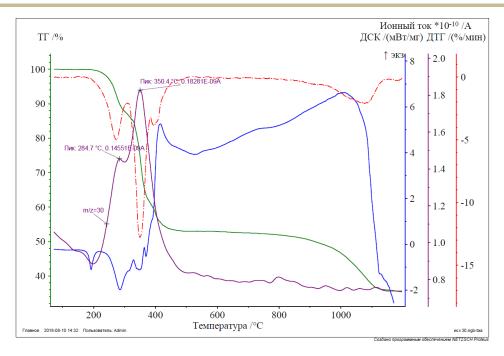


Рисунок 3. Кривая ионного тока с массовым числом m/z = 30 а.е.м.

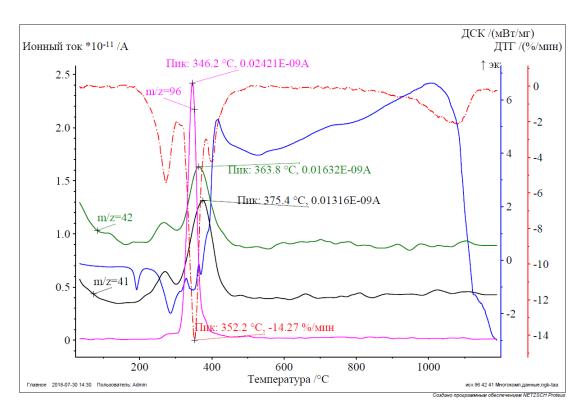


Рисунок 4. Кривые ионного тока с массовыми числами m/z = 41а.е.м., m/z = 42 а.е.м., m/z = 96 а.е.м.

Пик ионного тока для массового числа m/z = 15 а.е.м. при температуре 411,3 °C свидетельствует о выделении групп •CH₃, в результате термолиза катализатора для силиконового связующего и концевых групп самого связующего (рисунок 5).



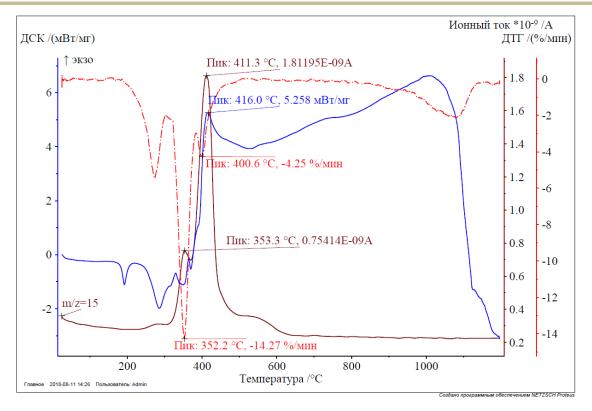


Рисунок 5. Кривая ионного тока с массовым числом m/z = 15 а.е.м.

Максимум кривой ионного тока совпадает с ДСК максимумом, подтверждающего экзотермический эффект данного процесса.

В интервале температур 250–450 °C, характеризующим процесс интумесценции, наблюдается выделение углекислого газа (кривая ионного тока с массовым числом m/z = 44 а.е.м.). Максимальный пик ионного тока отмечается при температуре 796,2 °C (рисунок 6).

Помимо негорючих газов и паров в процессе термолиза выделяются и горючие газы (рисунок 7), в частности в интервале температур 300–400 °C выделяется ацетилен, о чём свидетельствуют кривые ионного тока при массовых числах m/z = 24 а.е.м., m/z = 25 а.е.м. и m/z = 26 а.е.м.



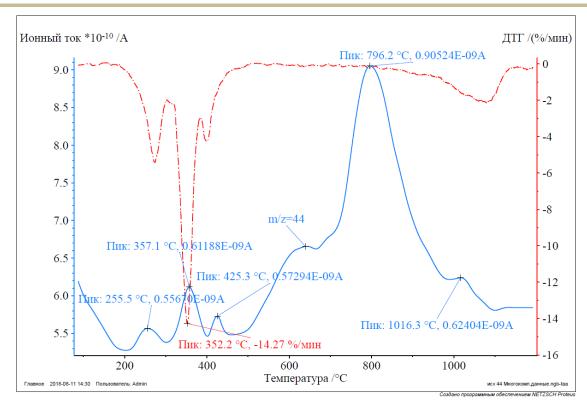


Рисунок 6. Кривая ионного тока с массовым числом m/z = 44 а.е.м.

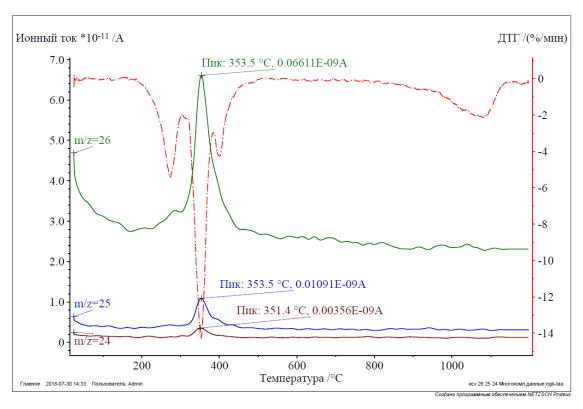


Рисунок 7. Кривые ионного тока с массовыми числами m/z = 24 а.е.м., m/z = 25 а.е.м., m/z = 26 а.е.м

Характер ДСК кривой (рисунок 1) показывает сложность протекающих реакций, которые включают различные этапы сшивки, вызывают выделение



воды, негорючих и горючих газов и приводят к образованию фосфатных полимерных структур [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Анализ ДСК кривой позволил также сделать вывод о высоком экзотермическом эффекте термоокислительной деструкции пенококса данного огнезащитного материала (Q = 11300~Дж/г), что возможно свидетельствует о его горючести и низкой огнезащитной способности в температурных условиях углеводородного горения.

Огнезащитные составы интумесцентного типа на основе эпоксидной смолы

Данные составы относятся огнезащитным вспучивающимся композициям для получения покрытий, которые могут быть использованы автомобилестроении, строительстве, авиастроении, химической В промышленности для защиты от воздействия огня в условиях пожара поверхностей [8]. Термограмма стальных И металлических интумесцентного огнезащитного состава на основе эпоксидной смолы представлена на рисунке 8.

В результате ТГ анализа установлено наличие четырех основных этапов потери массы огнезащитной композицией. Первые три этапа потери массы характеризуют процесс формирования пенококсового слоя. Последний этап потери массы, обусловленный процессом горения пенококса, достигает своего максимума при температуре 903,7 °C. Зольный остаток при температуре 1100 °C составил 39,68 %, что свидетельствует о большей термостойкости исследуемого материала по сравнению с огнезащитным составом на силиконовой основе, для которого зольный остаток составил 37,56 %.



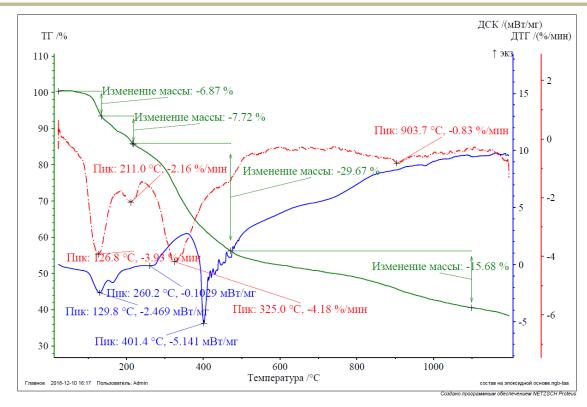


Рисунок 8. Термограмма огнезащитного покрытия на основе эпоксидной смолы (среда испытания – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

На представленной термограмме видны четыре ДТГ пика. Наибольшей скоростью потери массы характеризуется пик в интервале температур 350–450 °C, свидетельствующий об интенсивной интумесценции материала.

Анализ ДСК кривых согласуется с данными термогравиметрического анализа и свидетельствует о существовании двух эндотермических пиков, соответствующих процессу интумесценции с образованием пенококсового слоя, с максимумами при температурах 129,8 °C и 401,4 °C. Направленность ДСК кривой при температурах выше 500 °C свидетельствует о повышении теплоёмкости материала и соответственно, понижении коэффициента температуропроводности [9].

Выводы

Анализ полученных термоаналитических характеристик позволил сделать вывод о наличии общих признаков протекания термоокислительной деструкции для анализируемых огнезащитных составов:



- исследование методом ТГ и ДТГ свидетельствует о наличии четырех основных этапов потери массы с наибольшей скоростью потери массы в интервале температур 300–450 °C, свидетельствующей об интенсивной интумесценции материала. Потеря массы после окончания формирования пенококсового слоя (при 600 °C), характеризующая термостойкость ОЗС, варьируется в интервале 40-60 %, чем больше значение потери массы при 600 °C, тем меньше термостойкость ОЗС. Значение зольного остатка, соответствующего температурным условиям углеводородного горения (при температуре 1100 °C), также свидетельствует O термостойкости огнезащитного материала – чем выше значение зольного остатка, тем выше термостойкость и, соответственно, ниже горючесть ОЗС. Пик на ДТГ кривой в интервале температур 700-1100 °C характеризует процесс выгорания пенококса. Для термостойких ОЗС важно, чтобы данный ДТГ пик находился в более высокотемпературной области;

- анализ ОЗС интумесцентного типа разной химической природы методом ДСК позволяет определить эндо- и экзотермические эффекты, удельную теплоемкость, скорость тепловыделения в ходе термоокислительной деструкции. Установлено, что для определения огнезащитных функций ОЗС суммарный тепловой эффект исследуемого ОЗС должен быть как можно ниже. Термостойкие ОЗС характеризуются более высокими значениями удельной теплоемкости и более низкой скоростью тепловыделения. Характер ДСК кривых показывает сложность протекающих реакций, которые включают различные этапы сшивки, вызывают выделение воды, негорючих и горючих газов.



Список используемых источников

- 1. Цой А.А., Демехин Ф.В. Испытание огнезащитных материалов в условиях углеводородного температурного режима // Научно-аналитический журнал Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России. 2015. № 4. С. 20- 24.
- 2. Дринберг А.С., Гравит М.В., Зыбина О.А. Огнезащите конструкций интумесцентными лакокра сочными материалами при углеводородном режиме пожара // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 1-2. С. 44-49.
- 3. Крашенинникова М.В. Огнезащитные вспучивающиеся материалы на основе органо-растворимых пленкообразователей // Лакокрасочные материалы и их применение. 2006. № 12. С. 14-19.
- 4. Horrocks A.R., Price D. Fire Retardant Materials. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. 448 p.
- 5. Ненахов С.А., Пименова В.П., Натейкина Л.И. Влияние наполнителей на структуру пенококса на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 18. № 7. С. 51-58.
- 6. Бабкин О.Э., Зыбина О.В., Мнацаканов С.С., Танклевский Л.Т. Механизм формирования пенококса при термолизе интумесцентных огнезащитных покрытий // Огнепортал. 19.08.2014. URL: http://www.ogneportal.ru/articles/coatings/2737 (дата обращения: 24.01.2021).
- 7. Головина Е.В., Беззапонная О.В., Акулов А.Ю. Методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли. Екатеринбург: Уральский институт ГПС МЧС России, 2020. 169 с.
- 8. Беззапонная О.В., Головина Е.В., Мансуров Т.Х. Особенности проведения испытаний огнезащитных материалов интумесцентного типа методом термического анализа в условиях углеводородного пожара // Техносферная безопасность. 2017. № 3 (16). С. 57-62.



9. Беззапонная О.В., Головина Е.В., Мансуров Т.Х., Акулов А.Ю. Применение метода термического анализа для комплексного исследования и совершенствования вспучивающихся огнезащитных составов // Техносферная безопасность. 2017. № 2 (15). С. 3-7.

References

- 1. Tsoi A.A., Demekhin F.V. Ispytanie ognezashchitnykh materialov v usloviyakh uglevodorodnogo temperaturnogo rezhima [Testing of Fire Resistant Materials in the Conditions of the Hydrocarbon Temperat Ure Mode]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta Gosudarstvennoi protivopozharnoi sluzhby MChS Rossii Vestnik of Saint-Petersburg University of State Fire Service of EMERCOM of Russia*, 2015, No. 4, pp. 20-24. [in Russian].
- 2. Drinberg A.S., Gravit M.V., Zybina O.A. Ognezashchite konstruktsii intumestsentnymi lakokra sochnymi materialami pri uglevodorodnom rezhime pozhara [Fire Protection with Intumescent Coatings Under the Hydrocarbon Fire Conditions]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie Russian Coatings Journal*, 2018, No. 1-2, pp. 44-49. [in Russian].
- 3. Krasheninnikova M.V. Ognezashchitnye vspuchivayushchiesya materialy na osnove organo-rastvorimykh plenkoobrazovatelei [Flame Retardant Intumescent Coatings Based on Solvent Based Resins]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie Russian Coatings Journal*, 2006, No. 12, pp. 14-19. [in Russian].
- 4. Horrocks A.R., Price D. *Fire Retardant Materials*. Cambridge, Woodhead Publishing, 2001. 448 r.
- 5. Nenakhov S.A., Pimenova V.P., Nateikina L.I. Vliyanie napolnitelei na strukturu penokoksa na osnove polifosfata ammoniya [Influence of Fillers on the Structure of Coke Foam Based on Ammonium Polyphosphate]. *Pozharovzryvobezopasnost' Fire and Explosion Safety*, 2009, Vol. 18, No. 7, pp. 51-58. [in Russian].



- 6. Babkin O.E., Zybina O.V., Mnatsakanov S.S., Tanklevskii L.T. Mekhanizm formirovaniya penokoksa pri termolize intumestsentnykh ognezashchitnykh pokrytii [The Mechanism of Coke Formation During Thermolysis of Intumescent Fire Retardant Coatings]. *Ogneportal*. 19.08.2014. Available at: http://www.ogneportal.ru/articles/coatings/2737 (accessed 24.01.2021). [in Russian].
- 7. Golovina E.V., Bezzaponnaya O.V., Akulov A.Yu. *Metodika otsenki termostoikosti ognezashchitnykh sostavov intumestsentnogo tipa dlya ob"ektov neftegazovoi otrasli* [Methodology for Assessing the Thermal Stability of Intumescent-Type Fire Retardants for Oil and Gas Facilities]. Yekaterinburg, Ural'skii institut GPS MChS Rossii Publ., 2020, 169 p. [in Russian].
- 8. Bezzaponnaya O.V., Golovina E.V., Mansurov T.Kh. Osobennosti provedeniya ispytanii ognezashchitnykh materialov intumestsentnogo tipa metodom termicheskogo analiza v usloviyakh uglevodorodnogo pozhara [Features of Testing of Fire Protection Materials Intumescent Type by the Method of Thermal Analysis in the Conditions of a Hydrocarbon Fire]. *Tekhnosfernaya bezopasnost' Technosphere Safety*, 2017, No. 3 (16), pp. 57-62. [in Russian].
- 9. Bezzaponnaya O.V., Golovina E.V., Mansurov T.Kh., Akulov A.Yu. Primenenie metoda termicheskogo analiza dlya kompleksnogo issledovaniya i sovershenstvovaniya vspuchivayushchikhsya ognezashchitnykh sostavov [Application of the Method of Thermal Analysis for the Comprehensive Study and Improvement of the Intumescent Flame Retardants]. *Tekhnosfernaya bezopasnost' Technosphere Safety*, 2017, No. 2 (15), pp. 3-7. [in Russian].



Сведения об авторах

About the authors

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

Ekaterina V. Golovina, Candidate of Engineering Sciences, Senior 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: ekaterinagolovina@yandex.ru

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

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: bezzaponnay@mail.ru

Хабибуллина Наталия Валерьевна, канд. с.-х. наук, старший научный сотрудник адъюнктуры, Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Natalia V. Khabibullina, Candidate of Agricultural Sciences, Senior 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: natys9i@mail.ru



Мансуров Тимур Хамадгатаевич, адъюнкт, Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Timur Kh. Mansurov, Adjunct, Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg, Russian Federation

e-mail: mansurovtx@rambler.ru

Болодьян Галина Ивановна, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУ ВНИИПО МЧС России, г. Балашиха, Российская Федерация

Galina I. Bolodian, Candidate of Engineering Sciences, Leading Researcher, FGBU VNIIPO of EMERCOM of Russia, Balashikha, Russian Federation e-mail: goll1@mail.ru