

На правах рукописи

СТОЛЯРОВ Святослав Олегович

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА АБЛЯЦИОННО-
ДЕСОРБЦИОННЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ОБОРУДОВАНИЯ
ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА**

2.10.1. Пожарная безопасность (технические науки)

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург

2024

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет
ГПС МЧС России»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор,
ИВАХНЮК Григорий Константинович

Официальные оппоненты **КАБЛОВ Виктор Федорович,**
доктор технических наук, профессор,
Волжский политехнический институт (филиал)
федерального бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Волгоградский
государственный технический университет»,
кафедра химической технологии полимеров и
промышленной экологии, профессор;

АНДРЮШКИН Александр Юрьевич,
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Балтийский государственный
технический университет «ВОЕНМЕХ»
им Д.Ф. Устинова»,
кафедра технологии конструкционных
материалов и производства ракетно-
космической техники, заведующий

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Уральский институт Государственной
противопожарной службы Министерства
Российской Федерации по делам гражданской
обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации
последствий стихийных бедствий».

Защита состоится «16» мая 2024 года в 15:00 часов на заседании совета по
защите докторских и кандидатских диссертаций 04.2.003.01 на базе ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России» (196105, Санкт-Петербург,
Московский проспект, д. 149).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Санкт-
Петербургский университет ГПС МЧС России» (196105, Санкт-Петербург,
Московский проспект, дом 149) и на сайте <https://dsovet.igps.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 04.2.003.01
кандидат технических наук, доцент

М.Р. Сытдыков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Приоритетными задачами энергетической стратегии Российской Федерации на объектах нефтегазового комплекса (НГК) являются: уменьшение негативного воздействия отраслей топливно-энергетического комплекса на окружающую среду, обеспечение безопасных условий труда, снижение количества аварий и пострадавших при несчастных случаях на производстве. Пожарная опасность НГК обусловлена наличием большого объема опасных веществ и процессов с их обращением, что является основным фактором, который препятствует устойчивому промышленному развитию нефтеперерабатывающих предприятий. Пожары на данных объектах протекают в углеводородном режиме и сопровождаются тепловым и эрозийным воздействием факельного горения углеводородов. Процесс факельного горения приводит к преждевременной потере несущей способности конструкций технологического оборудования, что, в свою очередь, инициирует каскадное развитие аварии. Согласно статистике, за последние 10 лет аварии на объектах НГК, приведшие к пожару и взрыву, составляют порядка 88% от общего числа аварий. В настоящее время широко применяются средства противопожарной защиты, способные обеспечить требуемые пределы огнестойкости несущих элементов оборудования НГК.

Одним из средств повышения предела огнестойкости металлических конструкций является применение специальных огнезащитных вспучивающихся композиций (ОВК). Однако в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов показатели эксплуатационных характеристик ОВК (адгезионная прочность, огнезащитная эффективность и т.д.) недостаточны. Таким образом, решение задачи доработки рецептур ОВК позволит использовать полученные составы в условиях углеводородного режима пожара и, в то же время, обеспечить конкурентоспособность продукции на мировом рынке.

Решение данной задачи возможно посредством введения компонентов абляционно-десорбционного действия, обладающих синергетическим эффектом в повышении эксплуатационных характеристик ОВК.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время известны способы повышения огнезащитной эффективности ОВК путем введения антипиренов-добавок, полифункциональных компонентов, реагентов и химической модификации пленкообразователей (Еремина Т.Ю., Зыбина О.А., Андрюшкин А.Ю., Каблов В.Ф., Дринберг А.С., Balazs A.C., Bourbigot S., LeBras M., Delobel R.) либо микрокапсулированием и наномодификацией (Camino G., Tartaglione G., Chiolerio A., Chrissafis K., Ganguli S., Pramoda K.P.). Однако у данных способов есть ряд недостатков: невозможность применения технологии синтеза огнезащитных составов вне производственных условий завода-изготовителя, несовместимость некоторых компонентов с полимерной основой огнезащитного состава, отсутствие технологии прогнозирования эксплуатационных свойств ОВК. Данные недостатки могут привести к ухудшению физико-механических свойств ОВК и не учитывают особенности

механизмов огнезащитного действия для условий углеводородного режима горения.

Следовательно, существует необходимость в поиске компонентов рецептур для повышения огнезащитной эффективности ОВК, что позволило сформулировать **научную задачу**, заключающаяся в разработке методики синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий оборудования объектов нефтегазового комплекса.

Объект исследования – рецептуры абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий, проявляющие полифункциональность механизма огнезащиты.

Предмет исследования – закономерности влияния отдельных компонентов рецептур абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий на их огнезащитную эффективность.

Цель исследования – повышение пределов огнестойкости металлических конструкций объектов нефтегазового комплекса путем применения синтезированных абляционно-десорбционных огнезащитных составов с увеличенными эксплуатационными характеристиками.

Для достижения цели работы предполагалось решить следующие частные задачи:

- исследовать влияние поверхностных и внутриобъемных преобразований ОВК в процессе абляционной защиты;
- исследовать физические свойства огнезащитных составов, содержащих компоненты абляционной защиты;
- установить закономерность влияния компонентов абляционно-десорбционного действия на огнезащитную эффективность огнезащитных покрытий;
- разработать методику синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий металлических конструкций оборудования объектов нефтегазового комплекса и технологию ее применения.

Научная новизна:

- создан функциональный компонент рецептуры огнезащитного состава, отличающийся от известных возможностью повышения эксплуатационных характеристик ОВК и реализующий абляционно-десорбционный механизм огнезащитного действия;
- разработана регрессионная модель, отличающаяся от известных возможностью прогнозирования времени наступления предельного состояния защищаемой поверхности с применением абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов, в зависимости от показателей их эксплуатационных характеристик;
- разработана технология применения методики синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий для металлических конструкций оборудования объектов нефтегазового комплекса, отличающаяся от ранее известных возможностью реализации абляционно-десорбционного механизма

огнезащитного действия огнезащитных покрытий в условиях факельного горения углеводородов.

Научные результаты, полученные в диссертационной работе, соответствуют паспорту специальности 2.10.1. Пожарная безопасность п. 10 «Разработка научных основ, моделей и методов, направленных на создание и применение веществ и материалов пониженной горючести, средств огнезащиты и огнетушащих веществ».

Теоретическая значимость результатов исследования:

- исследованы способы введения компонентов рецептур абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий, с целью увеличения времени наступления предельного состояния ОВК в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения пламени углеводородов;
- подтверждена возможность увеличения времени наступления предельного состояния защищаемой поверхности с применением огнезащитных покрытий путем применения методики синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий конструкций оборудования объектов нефтегазового комплекса.

Практическая значимость результатов исследования:

- результаты диссертационной работы использованы научно-исследовательским институтом перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России» при оценке эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий, применяемых на объектах нефтегазового комплекса;
- результаты диссертационной работы использованы обществом с ограниченной ответственностью научно-производственной компании «ОгнеХимЗащита» при разработке огнезащитного атмосферостойкого состава «Термобарьер 3».

Методы исследования: синхронный термический анализ (термогравиметрия, дифференциальная термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия), исследование адгезионных, термических, электрофизических свойств огнезащитных составов, статистическая обработка результатов многократных измерений, регрессионный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

- состав и эксплуатационные характеристики модифицированных огнезащитных покрытий;
- регрессионная модель процесса наступления предельного состояния абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов;
- методика синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий металлических конструкций оборудования объектов нефтегазового комплекса.

Степень достоверности приведенных в диссертации выводов подтверждена существенным объемом экспериментальных исследований,

математической обработкой результатов с использованием общепринятых методик и их универсальностью, непротиворечивостью основным физическим и химическим законам, а также всесторонней общественной апробацией научных результатов.

Реализация работы. Результаты диссертационной работы внедрены:

- в практическую деятельность научно-исследовательским институтом перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России»;

- в практическую деятельность общества с ограниченной ответственностью научно-производственной компании «ОгнеХимЗащита».

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования были доложены на следующих конференциях и семинарах: XIV Международная научно-практическая конференция «Комплексные проблемы техносферной безопасности. Актуальные вопросы безопасности при формировании культуры безопасности при формировании культуры безопасности» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет». 2018г.; IV Всероссийская научно-практическая конференция «Инновационные материалы и технологии в дизайне» ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения. 2018 г.; III Всероссийская научно-практическая конференция «Сервис безопасности в России: опыт, проблемы, перспективы. Формирование культуры безопасности жизнедеятельности: приоритетные проблемы, решения». ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России. 2018г.; VI Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности». ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. 2019 г.; XI Всероссийская научно-практическая конференция «Сервис безопасности в России: опыт, проблемы, перспективы. Современные методы и технологии предупреждения и профилактики возникновения чрезвычайных ситуаций». ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России. 2019г.

Материалы диссертационной работы отражены в 20 научных трудах, в том числе в 5 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерство науки и высшего образования РФ.

Личный вклад автора. В совместных публикациях основные научные результаты исследования получены автором лично. Автором исследованы способы введения компонентов рецептур абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий; подтверждена возможность увеличения времени наступления предельного состояния защищаемой поверхности с применением огнезащитных покрытий путем применения методики синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий конструкций оборудования объектов нефтегазового комплекса; разработаны рекомендации по физико-химической подготовке компонентов абляционно-десорбционного действия; предложена технология подготовки и введения астраленов и цеолитов с микрокапсулированной водой в систему ОВК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и четырех приложений. Работа содержит 97 страниц текста, 23 таблицы, 20 рисунков, 95 наименований литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы, анализируется степень ее научной разработанности и определяются объект и предмет исследования, показана научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе **«Анализ состояния проблемы обеспечения огнестойкости металлических конструкций на объектах нефтегазового комплекса»** определены основные направления систем обеспечения огнестойкости объектов НГК. Выявлена необходимость разработки методики повышения эксплуатационных характеристик ОВК на основе эпоксидных смол с целью увеличения времени наступления предельного состояния металлических конструкций в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов.

На основе проведенных исследований определен основной недостаток применения ОВК в задачах обеспечения пожарной безопасности на объектах НГК – недостаточная адгезионная прочность и термическая стабильность в условиях факельного горения углеводородов. Выявлен способ повышения эксплуатационных характеристик ОВК – синтез компонентов абляционно-десорбционного действия. Освещен способ синтеза углеродных наноструктур (УНС) в ОВК на основе работ: Ganguli S., Kondrashov S.V., Иванов А.В., Боева А.А., Yu. G., Зыбина О.А., Shames A. I. Yu C., Baker N., Armstrong J. A., Павлович А.В., Дринберг А.С., Машляковский Л.Н., Gunyaev G.M. Kugler S. Показан способ синтеза пористых наполнителей на основе работ Зыбиной О.А. Смирновой И.Н., Назаренко О.Б., Васильченко А.В., Tang B. Выработана научная гипотеза, заключающаяся в повышении эксплуатационных характеристик ОВК в условиях факельного горения углеводородов путем синтеза УНС и микрокапсулированных цеолитов.

Во второй главе **«Исследования эксплуатационных характеристик абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий»** описаны объекты исследования, экспериментальные методы и методики расчета. Детально изложен способ подготовки УНС, цеолитов и их дальнейшее синтезирование в систему ОВК. В исследовании использовался огнезащитный состав «Термобарьер» 2 (ТБ 2) производства ООО НПК «ОгнеХимЗащита» на основе диановых эпоксидных смол и отвердителя холодного отверждения. В качестве модификаторов использовались углеродные наноструктуры – астралены и цеолиты размерами 40 мкм компании ОАО «Цеолиты Поволжья».

Выбор способа введения УНС и цеолитов в систему ОВК учитывал особенности их физико-химических свойств, а также особенности нанесения и отверждения покрытий. Установлено, что компоненты абляционно-десорбционного действия способны улучшить эксплуатационные и огнезащитные свойства ОВК, поскольку способны проявлять синергетический

эффект к существующим механизмам огнезащитного действия. Синтез данных компонентов осуществлялся с помощью отвердителя холодного отверждения с использованием генератора переменного тока низкой частоты (П) (Патент РФ на изобретение № 2479005).

Приведены результаты изучения влияния синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий на эксплуатационные свойства системы ОВК (адгезионная прочность, термическая стабильность, горючесть, огнезащитная эффективность, диэлектрическая проницаемость).

Исследование термических свойств проводилось методом синхронного термического анализа (СТА). Анализ термогравиметрической (ТГ) кривой исследуемых образцов указывает на пять основных этапов потери массы огнезащитной композиции (рис. 1, рис. 2). Добавление астраленов и цеолитов в ОВК способствует поступательному увеличению зольного остатка (З.О.). Анализ результатов термического анализа свидетельствует о сравнительно высоких значениях коксового остатка модифицированных покрытий (21-27%), что позволяет сделать вывод об увеличении показателей термической стабильности в сравнении с немодифицированными образцами.

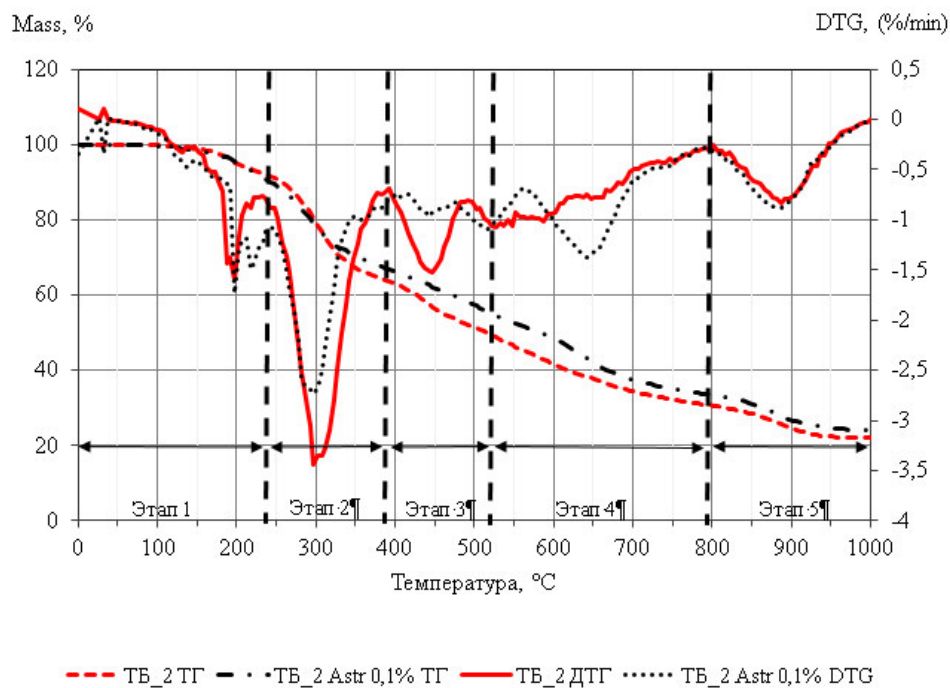


Рисунок 1 – Термограмма ДТГ анализа огнезащитного покрытия ТБ 2, ТБ 2 Astr 0,1%

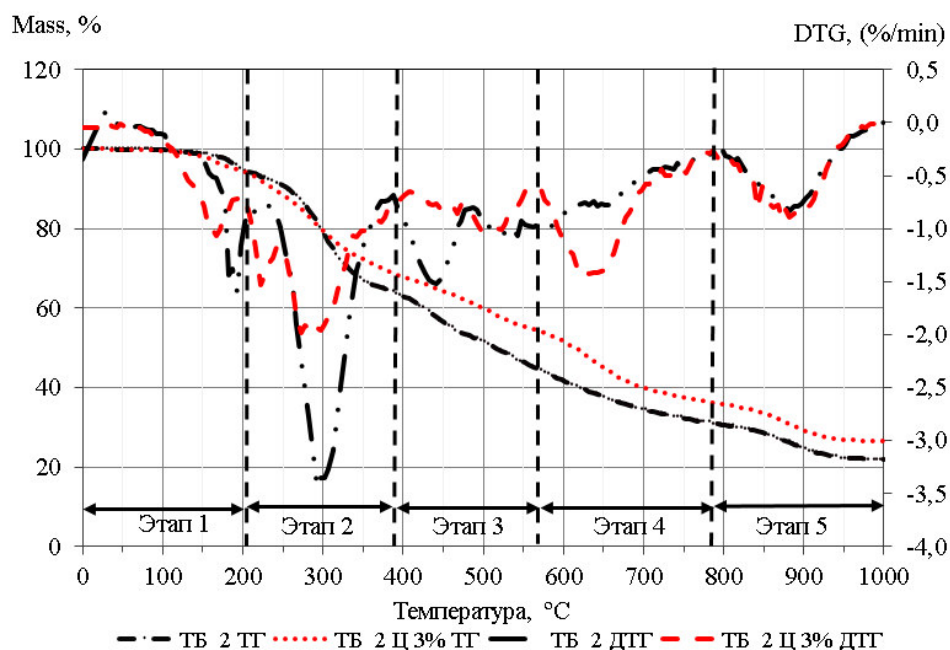


Рисунок 2 – Термограмма ДТГ анализа огнезащитного покрытия ТБ 2, ТБ 2 цеолит 3%

Анализ кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) свидетельствует о наличии 5 экзотермических пиков у немодифицированных образцов.

При добавлении астраленов в отвердитель и воздействии поля наблюдается 4 экзотермических пика, что говорит о смене направления процесса интумесценции (отсутствует пик в интервале температур 560-700 °С) (рис. 3). Высокая теплопроводность астраленов способствует локальной передаче тепловой энергии, которая инициирует процесс дегидратации полимера и увеличение скорости вспучивания (о чем свидетельствуют пики на термограмме ДСК в диапазоне температур 260-330 °С). Скорость коксообразования увеличивается в диапазоне температур 200-300 °С, на 59 %, а на участке 300-700 °С скорость термической деструкция замедляется на 63 %.

При добавлении цеолитов на термограмме ДСК прослеживается 5 экзотермических пика с более высокими значениями мощности, что объясняется поглощением теплоты на десорбцию воды и полиморфные модификации диоксида кремния, входящего в состав цеолитов (рис. 4). Скорость коксообразования увеличивается в диапазоне температур 200-300 °С, на 23 %, на участке 300-500 °С скорость термической деструкция замедляется на 51,5%.

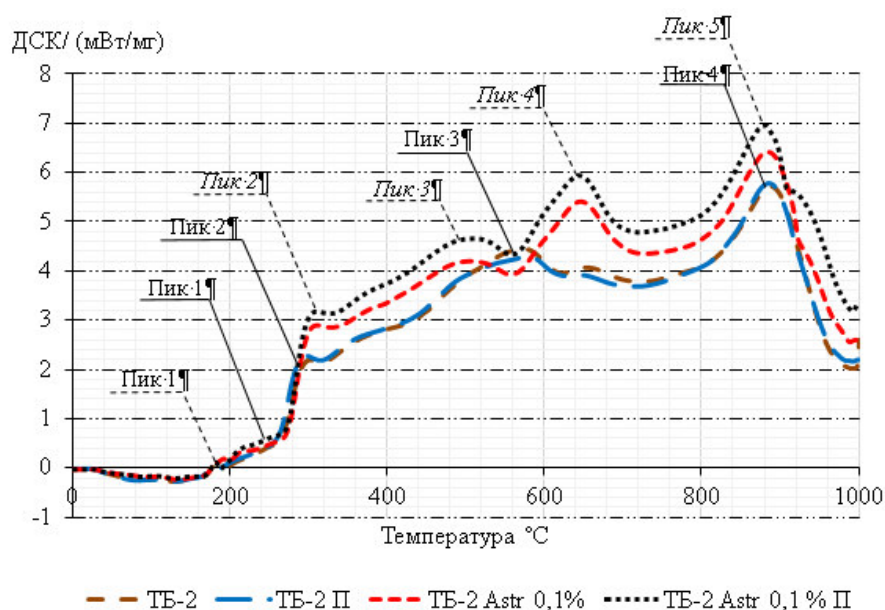


Рисунок 3 – Термограммы ДСК исследуемых образцов (среда испытания – воздух, скорость нагрева 10 °С/мин.)

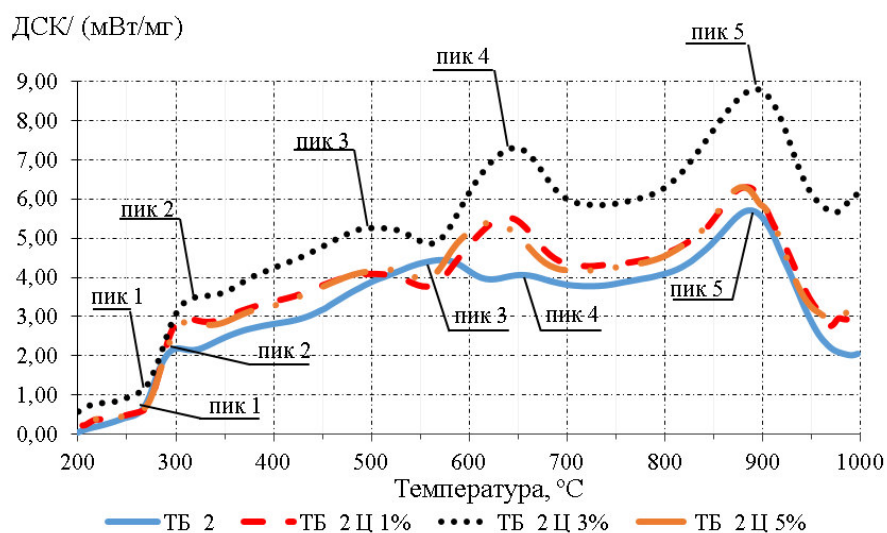


Рисунок 4 – Термограммы ДСК исследуемых образцов (среда испытания – воздух, скорость нагрева 10 °С/мин.)

Исследование адгезионной прочности осуществлялось методом отрыва по ГОСТ 32299-2013; ISO 4624.2002. Обнаружено увеличение адгезионной прочности при добавлении астраленов в отвердитель на 38 % (рис. 5) в сравнении с не модифицированными ОВК без применения дополнительных способов синтеза.

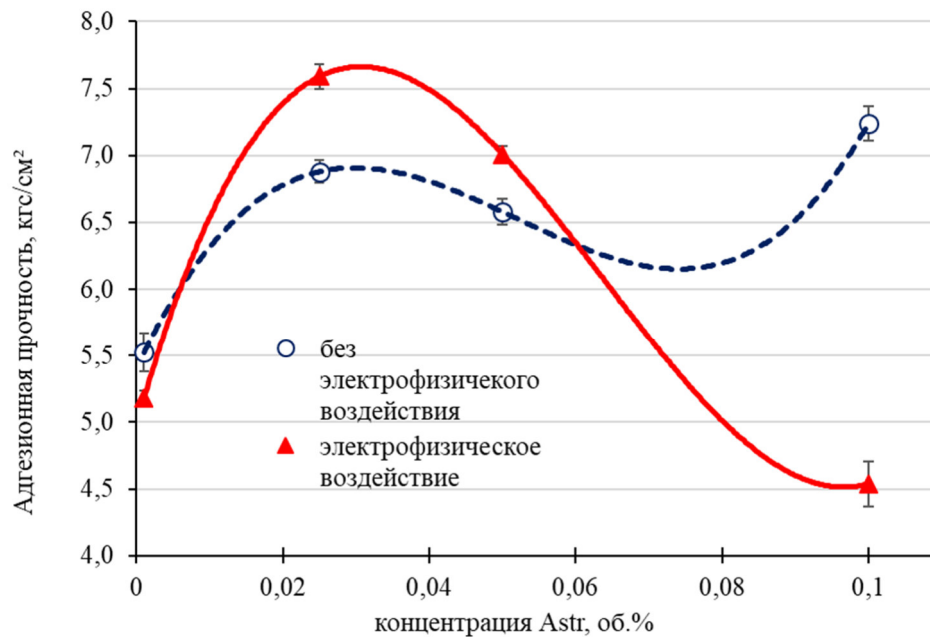


Рисунок 5 – Адгезионная прочность огнезащитных покрытий, модифицированных астраленами

Увеличение адгезионной прочности обусловлено снижением поверхностного натяжения и уменьшения работы когезии. Значение межмолекулярных сил адгезива с защищаемой поверхностью увеличивается, следовательно, астралены способствуют увеличению работы адгезии. Оптимальная концентрация 0,025 об% определяет ККМ (критическая концентрация мицеллообразования), в составе полимера.

Обнаружено увеличение адгезионной прочности при добавлении микрокапсулированных цеолитов в отвердитель на 9 % (рис. 6) в сравнении с не модифицированными ОВК. Увеличение обусловлено уменьшением значения работы когезии, уменьшением поверхностного натяжения в следствии мицеллообразования.

Изучение горючести исследуемых образцов. По результатам исследования коксового остатка (КО) в инертной среде при температуре 875°C был рассчитан кислородный индекс (КИ) ОВК по формуле Ван-Кревелена:

$$\text{КИ} = 17,5 + 0,4\text{КО} \quad (1)$$

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

Было выявлено, что добавление астраленов способствует увеличению КИ на 1-1,25%, а цеолитов на 5-7% (табл. 1).

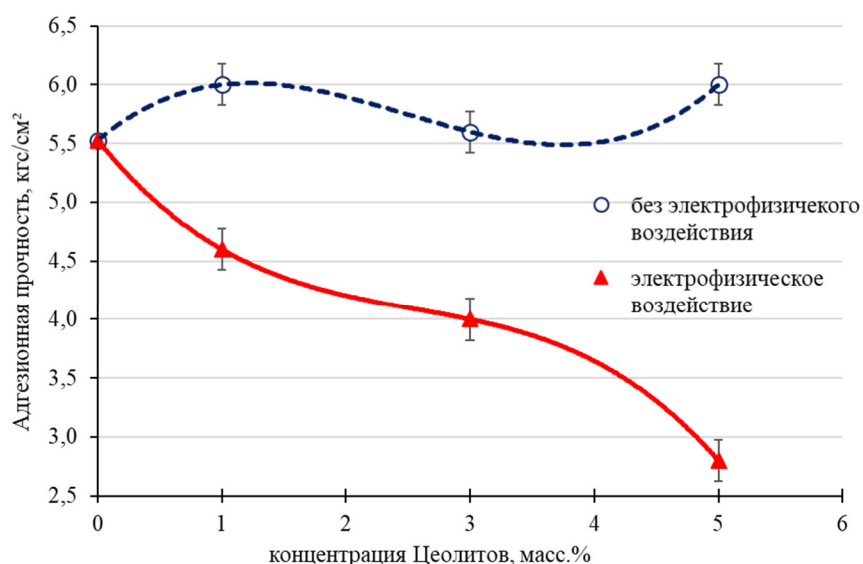


Рисунок 6 – Адгезионная прочность огнезащитных покрытий, модифицированных цеолитами

Исследование огнезащитной эффективности показало, что добавление астраленов и цеолитов в систему ОВК способствует улучшению эксплуатационных и огнезащитных характеристик.

При воздействии факельного горения углеводородов контрольный образец достигает предельной температуры 500°С на 65 минуте, в то время, как образцы, модифицированные астраленами, способны выдерживать данный режим испытаний в течении более длительного времени и эффективнее в среднем на 85 %, а образцы, модифицированные цеолитами на 135 % (рис. 7).

Таблица 1 – Результаты исследований горючести исследуемых образцов

Исследуемый образец	КО%	КИ%
ТБ_2	26	28
ТБ_2_П	26	28
ТБ_2_Astr_0,1 об. %	28	29
ТБ_2_Astr_0,1 об. % П	29	29
ТБ_2_Astr_0,025 об. %	29	29
ТБ_2_Astr_0,025 об. % П	30	29
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

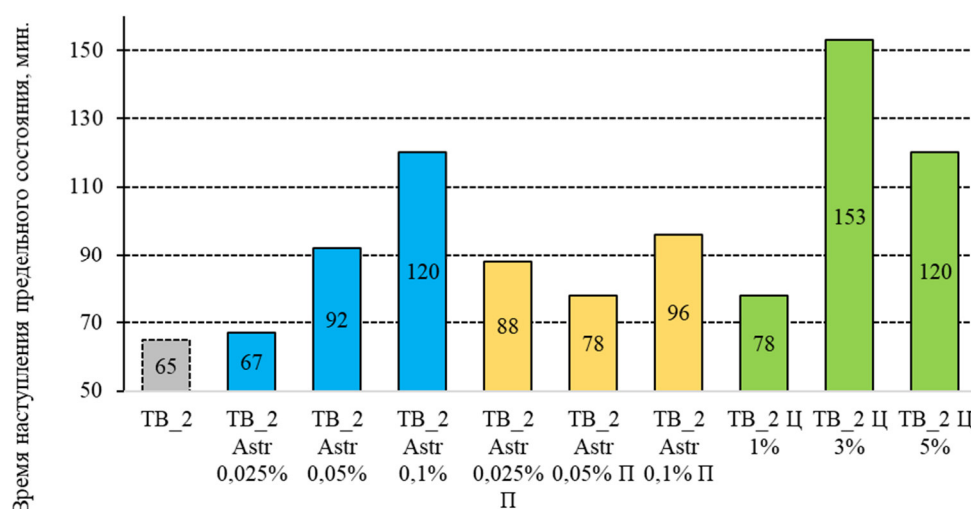


Рисунок 7 – Гистограмма показателей времени наступления предельного состояния исследуемых образцов, в условиях факельного горения углеводов

Исследование диэлектрической проницаемости (ДП) модифицированных огнезащитных покрытий определялась резонансным методом и определялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C_x \cdot d}{A \cdot \varepsilon_0} \quad (2)$$

где: C_x – измеренная электрическая емкость, Ф; d – расстояние между обкладками конденсатора, м; A – площадь обкладок, м²; ε_0 – диэлектрическая постоянная, Ф/м; $\varepsilon_0 = 8,8518 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Было выявлено, что добавление астраленов в систему ОВК способствует увеличению ДП при концентрациях 0,025-0,05% об., но при увеличении концентрации до 0,1% об. приводит к значительному снижению показателей исследуемых свойств на 16 %. Показатели ДП образцов, которые были подвержены электрофизическому воздействию, при концентрациях астраленов 0,025-0,5% об. снижаются. С увеличением концентрации до 0,1% об. исследуемые характеристики увеличиваются (рис. 8).

Снижение ДП ОВК при концентрациях астраленов 0,025-0,1% об. и электрофизическом воздействии свидетельствует об увеличении электропроводности исследуемых образцов и более равномерном распределении наноструктур в системе ОВК за счет электрофизического воздействия.

Таким образом, небольшое содержание 3% масс. цеолитов в ОВК способно улучшить: адгезионную прочность покрытия на 9%, уменьшить горючесть материала (КИ) на 7%, увеличить суммарный тепловой эффект на 31%, увеличить коксовый остаток на 21%, уменьшить скорость потери массы на 16,5% и снизить начало формирования защитного слоя на 39,5%, что приводит к увеличению времени наступления предельного состояния защитной поверхности (500°C) на 80%.

Добавление астраленов в концентрациях 0,025-0,1% об. в систему отвердителя ОВК на основе эпоксидных смол с последующим электрофизическим воздействием способствует улучшению эксплуатационных характеристик: увеличению адгезионной прочности на 38,2%, уменьшению горючести материала на 10,5%, увеличению зольного остатка на 11%, а также изменению электрофизических свойств вещества, что, в свою очередь, приводит к повышению огнезащитной эффективности на 44,7%.

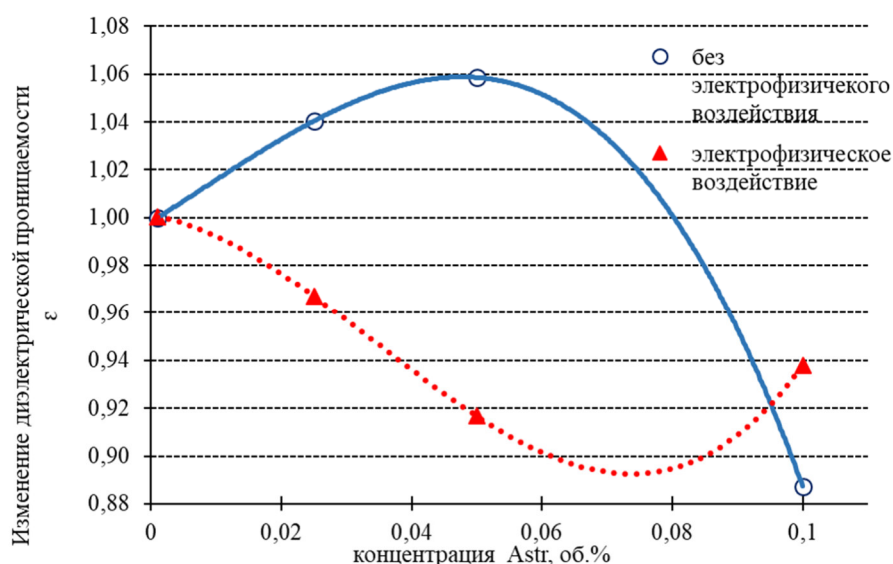


Рисунок 8 – Динамика изменения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов от концентрации Astr

В третьей главе «Разработка математической модели процесса наступления предельного состояния абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий» для выявления зависимости эксплуатационных свойств ОВК на процесс наступления предельного состояния защищаемой поверхности в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов были построены модели регрессии с помощью программного продукта «REGRAN». Также для определения влияния воздействующих факторов на работу системы и время наступления предельного состояния защищаемой поверхности ОВК модифицированных астраленами проведено нейросетевое моделирование (НС) с помощью программного продукта «Statistica Automated Neural Network». С целью проведения оценки влияния входных факторов (ВФ) – $X_1 \div X_{12}$ (Таблица 2) на выходной параметр (ВП – Y) – время достижения предельного состояния абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий, с воспроизведением 100 ($N=100$) при различных сочетания ВФ. Для достижения максимальной объективности результатов анализа эксперименты проводились пятикратно.

Таблица 2 – Характеристика ВФ (X_1 - X_{12}) и ВП (Y)

ВП, ВФ	Характеристика	Единицы измерений
X_1	Концентрация астраленов (Astr) в отвердителе, φ	% об.
X_2	Адгезионная прочность	кгс/см ²
X_3	Коэффициент вспучивания ($K_{вс}$)	$h_{вс}/h_0$
X_4	Начальная температура экзотермического пика 1	T °C
X_5	Начальная температура экзотермического пика 2	T °C
X_6	Начальная температура экзотермического пика 3	T °C
X_7	Изменение диэлектрической проницаемости	-
X_8	Концентрация цеолитов в отвердителе, φ	% масс.
X_9	Горючесть КИ	%
X_{10}	Теплота экзотермического пика 1 (Q_1)	Дж/г
X_{11}	Теплота экзотермического пика 2 (Q_2)	Дж/г
X_{12}	Теплота экзотермического пика 3 (Q_3)	Дж/г
Y	Время достижения предельного состояния металла	мин

Регрессионные модели построенные по результатам исследования эксплуатационных свойств ОВК, модифицированные астраленами и цеолитами в условиях электрофизического воздействия переменного поля низкой частоты (адекватность оценки по критерию Фишера $F=45,80$ – для ОВК, модифицированных Astr, $F=777,0$ – для ОВК, модифицированных цеолитами) по значению максимального рассогласования между экспериментальными и расчетными значениями Y ($\Delta_1=16,50$; $\Delta_2=1,32$):

$$Y_{\text{астрален}} = 677,8 \cdot \frac{X_1 \cdot X_3}{X_2 \cdot X_4 \cdot X_6 \cdot X_7} + 524,1 \cdot \frac{X_2 \cdot X_4}{X_1 \cdot X_7} + \frac{316,3}{X_3 \cdot X_7} - 4614 \cdot \frac{X_1 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot X_5}{X_7} \quad (3)$$

$$Y_{\text{цеолит}} = 9,751 \cdot X_8^2 \cdot X_3 \cdot X_{11}^2 - 1,081 \cdot X_8^2 \cdot X_3 \cdot X_{11} + 13,17 \cdot X_8 \cdot X_3^2 + 16,11 \cdot X_3^2 \quad (4)$$

По результатам регрессионного анализа процесса наступления предельного состояния абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий в условиях факельного и эрозийного воздействия пламени углеводородов выявлены основные влияющие факторы (в последовательности убывания их влияния на ВП): X_2 (адгезионная прочность), X_3 (коэффициент вспучивания), X_6 (начало экзотермического пика 3), X_5 (начало экзотермического пика 2), X_4 (начало экзотермического пика 1), X_7 (изменение диэлектрической проницаемости), X_{11} (Q экзотермического пика 2). Входные факторы X_5 , X_9 , X_{10} и X_{12} не использовались в связи с высокой взаимной корреляцией.

НС влияния факторов, определяющих особенность процесса наступления предельного состояния ОВК в условиях факельного воздействия пламени углеводородов целесообразно применять для рассматриваемой системы, так как НС относится к методам анализа больших данных, а также вследствие сложности протекания процесса интумесценции и механизма огнезащитного действия УНС.

Диаграммы рассеяния целевых значений выбранных сетей и выходных значений отображает зависимость входных данных и целевой переменной, что свидетельствует о значительном вкладе УНС на время наступления предельного состояния в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения пламени углеводородов. Из 50 сохраненных сетей выбрана одна с минимальной ошибкой контрольной выборки (табл. 3). Данная модель является наиболее «адекватной», что обусловлено высокой обучающей производительностью и минимальной контрольной ошибкой

Таблица 3 – Параметры сетей с минимальной ошибкой контрольной выборки

Индекс	Имя сети	Производительность обучения	Проверка теста	Проверка работоспособности	Ошибка обучения
15	MLP 6-12-1	0,999996	0,00001	0,00001	0,023
Тестовая ошибка	Проверочная ошибка	Алгоритм обучения	Функция ошибки	Скрытая активация	Активация выходов
0,0000	303795	BFGS 21	SOS	Exponential	Identity

Таким образом, результаты регрессионного анализа и НС моделирования отражают, что решающими факторами процесса наступления предельного состояния защищаемой поверхности с применением модифицированных огнезащитных покрытий являются эксплуатационные показатели, характеризующие абляционные процессы (начало и теплота экзотермических пиков, коэффициент вспучивания), степень распределения УНС в ОВК (диэлектрическая проницаемость) и адгезионная прочность. Данные модели позволяют разработать технологию синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий с целью защиты металлоконструкций от теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов.

В четвертой главе **«Разработка методики синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий оборудования объектов нефтегазового комплекса»**. Представлена схема методики синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий оборудования объектов нефтегазового комплекса, которая основывается на увеличении эксплуатационных характеристик и усилении механизма огнезащитного действия ОВК для целей защиты металлических конструкций.

Решение задачи внедрения методики синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий может быть осуществлено в процессе технологического аудита предприятия НГК, при этом необходимо выявить соответствие имеющихся систем противопожарной защиты (СППЗ) уровню

модернизации объекта. В случае несоответствия производится выбор наилучших доступных технологий (НДТ) в области обеспечения пожарной и промышленной безопасности объекта защиты.

Для получения состава использовали следующие компоненты: низковязкая эпоксидная смола с динамической вязкостью 0,5-5,0 Па·с; отвердитель – полиэтиленполиамин ТУ 2413-214-00203312-2002; хлорид фосфора (III) ТУ 2152-380-05763441-2002; борат цинка по ТУ 2146-186-10968286-2004; оксид алюминия по ГОСТ 8136-85; гидрат аммиака по ГОСТ 24147-80; ацетон по ГОСТ 2768-84; цеолиты по ТУ 2163-001-27860096-2016.

Состав для получения огнезащитного покрытия получали следующим образом:

- 1) для синтеза в вертикальный реактор с пропеллерной мешалкой при постоянном перемешивании со скоростью 600 об/мин добавляли последовательно в необходимых пропорциях: эпоксидную смолу, хлорид фосфора, борат цинка, гидроокись алюминия, ацетон. Полученную смесь перемешивали в течение 30-40 мин;
- 2) цеолиты обезвоживаются в муфельной печи в течение 2-х часов при температуре 350°C;
- 3) подготавливается эксикатор для обезвоживания цеолитов;
- 4) цеолиты помещаются в эксикатор с силикагелем для остывания;
- 5) после остывания цеолиты помещаются в закрытую емкость с дистиллированной водой;
- 6) цеолиты, помещенные в емкость с дистиллированной водой, устанавливаются в муфельную печь на 60 минут при температуре 60°C для увеличения сорбции, вызванной активированной диффузией адсорбтивов в адсорбирующих порах и капсуляцией молекул веществ. Таким образом, масса цеолитов после адсорбции воды должна увеличиться на 20-30%;
- 7) остудить цеолиты до комнатной температуры;
- 8) полученные цеолиты, капсулированные дистиллированной водой, добавить в отвердитель эпоксидного покрытия с соотношением 3% масс. от общей массы полимерного материала;
- 9) перед введением отвердителя в эпоксидный олигомер микрокапсулированные цеолиты необходимо продиспергировать в объеме отвердителя с помощью ультразвуковой ванны (ГОСТ 12.2.051-80), с рабочей частотой 44 кГц в течение 20 минут;
- 10) модифицируемый отвердитель вводится в полимерную основу в соотношении 1/4 и перемешивается механическим способом до однородного состояния и исчезновения агрегатов;
- 11) после смешивания компонентов образовавшуюся смесь необходимо тщательно перемешать и нанести на защищаемую поверхность с помощью кисти, шпателя или аппарата безвоздушного распыления;
- 12) при необходимости для увеличения толщины покрытия через 2 часа процесс нанесения повторить;

13) защищаемую поверхность подвергнуть электрофизическому воздействию с параметрами прибора переменного тока низкой частоты ($U=50-120$ В, $f=50$ Гц);

14) нанесение огнезащитного состава осуществлять в соответствии с ТУ 20.30.227-30642285-2017;

15) полимеризация (отверждение) огнезащитного состава продолжается в течение 20-24 ч, после чего покрытие готово к эксплуатации;

Настоящая методика предназначена для повышения огнезащитной эффективности покрытий на основе эпоксидных смол для металлических конструкций оборудования объектов нефтегазового комплекса. Методика может быть использована: для модернизации огнезащитных составов на основе эпоксидных смол в целях повышения их эксплуатационных характеристик; с целью обеспечения требуемого предела огнестойкости металлических конструкций объектов газовой и нефтяной промышленности; в качестве основы в создании рецептур огнезащитных покрытий для условий углеводородного режима пожара.

Решение задачи внедрения методики повышения огнезащитной эффективности огнезащитных покрытий может быть осуществлено в процессе технологического аудита предприятия НГК, при этом необходимо выявить соответствие имеющихся СППЗ уровню модернизации объекта.

Технологический аудит проводится в несколько этапов:

1) необходимо произвести анализ технологического состояния предприятия НГК и оценить соответствие системы противопожарной защиты нормативным документам. В случае несоответствия производится выбор наилучших доступных технологий (НДТ) в области обеспечения пожарной и промышленной безопасности объекта защиты;

2) определить соответствие огнезащитной эффективности применяемых огнезащитных покрытий условиям эксплуатации предприятия НГК (соответствие открытой промышленной атмосфере; соответствие условий климатической зоны; соответствие применения состава в диапазоне температур от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$ (кратковременно до $+100^{\circ}\text{C}$); гарантийный срок эксплуатации покрытия 10-20 лет в условиях УХЛ1; соответствие группы огнезащитной эффективности требуемым пределам огнестойкости в условиях факельного горения углеводородов);

3) определить возможность синтеза огнезащитных покрытий. Синтез огнезащитных покрытий представляется возможным при условии использования огнезащитного состава на основе диановых эпоксидных смол и отвердителя типа холодного отверждения (полиэтиленимин).

4) анализ эксплуатационных свойств ОВК (адгезионная прочность (W_2), коэффициент вспучивания ($K_{вс}$), начало экзотермического пика 1 ($T_{дск1}$), начало экзотермического пика 2 ($T_{дск2}$), начало экзотермического пика 3 ($T_{дск3}$), изменение диэлектрической проницаемости (ϵ), теплота экзотермического пика 1 ($Q_{дск1}$), теплота экзотермического пика 2 ($Q_{дск2}$), теплота экзотермического пика 3 ($Q_{дск3}$), кислородный индекс (КИ));

5) по полученным данным из п. 4 спрогнозировать значения огнезащитной эффективности применяемых ОВК (согласно формулам (11) и (12)) $T_{п.с.}=f(Y_{оз.эф.})$. Полученное значение огнезащитной эффективности должно удовлетворять условию: $Y_{оз.эф.}>Y_{оз.эф. Б.ОВК}$;

6) в случае удовлетворения данного условия необходимо подготовить модифицирующий компонент к депонированию в состав отвердителя ОВК для дальнейшего синтеза с полимерным связующим на основе эпоксидных смол;

7) если все ранние условия были выполнены, то данная технология синтеза абляционно-десорбционного огнезащитного покрытия внедряется в систему противопожарной защиты объектов НГК в целях обеспечения требуемого предела огнестойкости металлических конструкций;

Методика синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий оборудования объектов нефтегазового комплекса применима в качестве элемента системы обеспечения пожарной безопасности, а именно как составляющая системы противопожарной защиты. Посредством синтеза функциональных компонентов рецептур ОВК возможно увеличить время наступления предельного состояния металлоконструкций при возникновении возможных аварийных ситуаций, связанных с тепловым и эрозийным воздействием факельного горения углеводородов на конструкции оборудования объектов НГК.

Внедрение методики синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий позволяет обеспечить требуемый предел огнестойкости металлических конструкций (рис. 10).

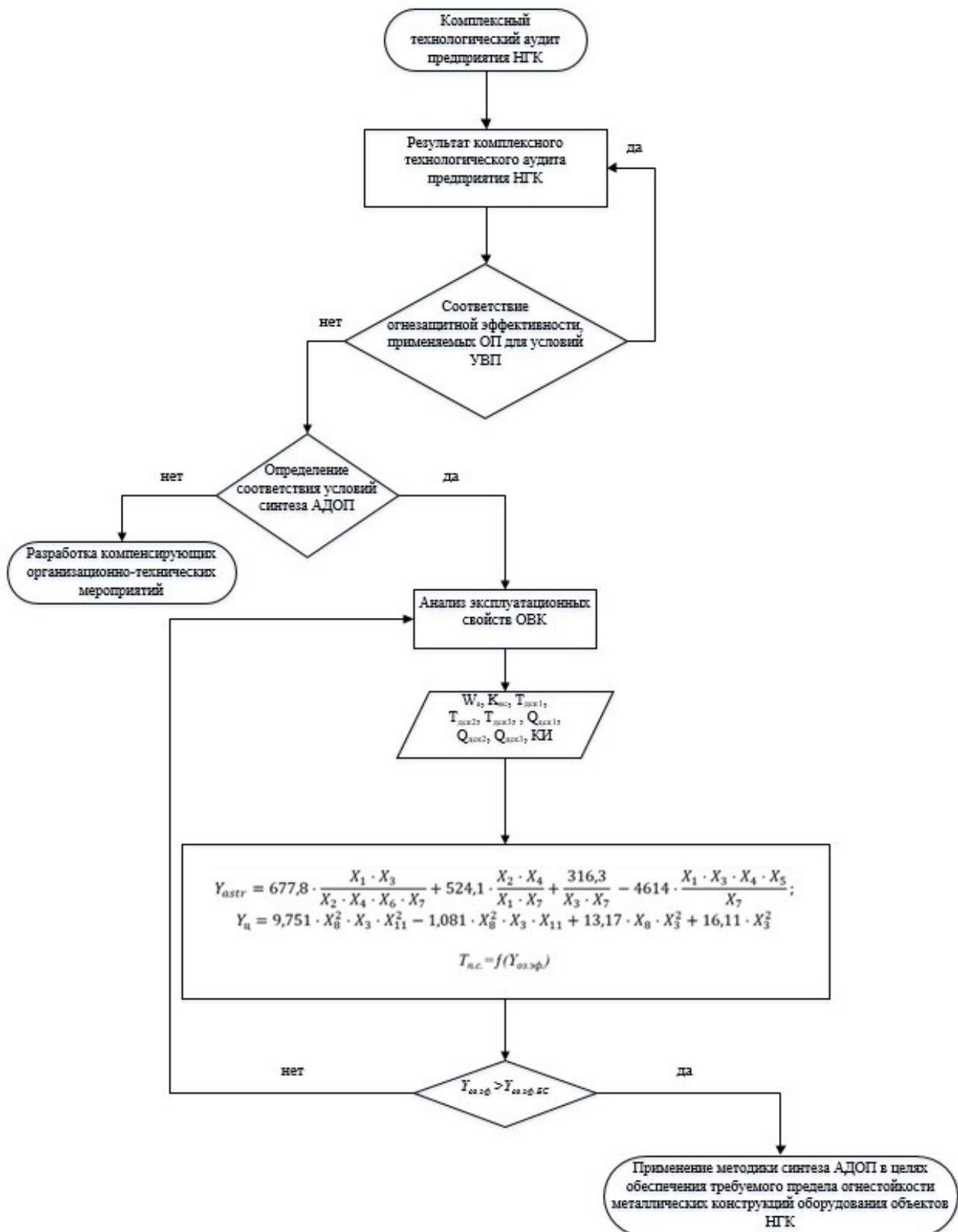


Рисунок 10 – Блок схема технологии применения абляционно- десорбционных огнезащитных покрытий в целях обеспечения требуемого предела огнестойкости металлических конструкций для условий углеводородного пожара

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационного исследования разработана методика синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий, позволяющая обеспечить требуемый предел огнестойкости металлоконструкций оборудования с обращением нефтепродуктов от преждевременного разрушения в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов. Цель диссертационной работы достигнута, так как решены следующие задачи:

1) выявлено изменение поверхностных и внутриобъемных преобразований в процессе абляционной защиты на огнезащитную эффективность ОВК (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°C, на 23-59%, уменьшение скорости термической деструкции на участке 300-700°C на 51,5-63%). Определены направления повышения эксплуатационных характеристик ОВК для металлических конструкций оборудования объектов НГК – введение астраленов (0,025-0,1% об.) и цеолитов с микрокапсулированной водой (1-5% масс.) в систему ОВК;

2) исследованы физические свойства огнезащитных составов содержащие компоненты абляционной защиты (увеличение показателей адгезионной прочности на 38%, уменьшение горючести материала на 10%, увеличение зольного остатка на 11%, а также изменение электрофизических свойств вещества, что привело к увеличению огнезащитной эффективности на 44%);

3) установлены закономерности влияния компонентов абляционно-десорбционного действия на огнезащитную эффективность огнезащитных покрытий. Разработана регрессионная модель прогнозирования времени наступления предельного состояния защищаемой поверхности с нанесенным абляционно-десорбционным огнезащитным покрытием в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов. Путем нейросетевого моделирования определены воздействующие факторы огнезащитной эффективности ОВК (адгезионная прочность, коэффициент вспучивания, температура активации экзотермических реакций в интервалах температур 450-600°C, 280-400°C, 190-280°C, изменение диэлектрической проницаемости, удельная теплота экзотермической реакции в интервале температур 280-400°C);

4) Разработана технология применения методики синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий, которая основывается на увеличении эксплуатационных характеристик и усилении механизма огнезащитного действия ОВК для целей повышения пожарной безопасности и повышения предела огнестойкости металлических конструкций объектов НГК в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов;

Создание огнезащитных составов для обеспечения требуемых пределов огнестойкости в условиях углеводородного режима горения является перспективным направлением для дальнейших исследований.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Столяров, С.О. Регрессионная модель процесса наступления предельного состояния абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий в условиях теплового и эрозийного воздействия факельного горения углеводородов / С.О. Столяров, Г.К. Ивахнюк // Проблемы управления рисками в техносфере. – 2021. № 1 – С. 68-71. 0,2/0,1 п.л.

2. Столяров, С.О. Условия синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий с целью увеличения огнезащитной эффективности огнезащитных покрытий и повышения пожарной безопасности оборудования объектов нефтегазового комплекса / С.О. Столяров, Г.К. Ивахнюк // Техносферная безопасность 2021. № 2(31). – С. 117-124. 0,4/0,2 п.л.

3. Столяров, С.О. Физико-химическое моделирование рецептур высокоэффективных огнезащитных покрытий / Г.К. Ивахнюк, С.О. Столяров // Проблемы управления рисками в техносфере – 2018. № 4 (48). С. 34-40. 0,4/0,2 п.л.

4. Столяров, С.О. Исследование эксплуатационных характеристик модифицированных огнезащитных покрытий на основе эпоксидных смол / Г.К. Ивахнюк, С.О. Столяров, Ф.А. Дементьев // Проблемы управления рисками в техносфере. – 2019. - №4(52) – С. 141 – 151. 1,21/0,5 п.л.

5. Столяров, С.О. Методика синтеза абляционно-десорбционных огнезащитных покрытий // Проблемы управления рисками в техносфере. – 2021. № 4(60). С. 161-166. 0,4 п.л.

Публикации в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science:

6. Столяров, С.О. Снижение риска на объектах нефтегазовой отрасли путем применения методики синтеза огнезащитных покрытий / С.О. Столяров, Т.В. Власова, А.М. Ахриев, Г.Л. Шидловский, Ф.А. Дали, Д.Д. Тишкин. // Nexo Scientific Journal. 2021– V. 34. – № 2. С. 345-350. 0,3/0,1 п.л.

Публикации в международных, Всероссийских, региональных и ведомственных научных журналах и изданиях:

7. Столяров, С.О. Анализ проблем обеспечения огнестойкости металлоконструкций в условиях углеводородного пожара / С.О. Столяров, Г.К. Ивахнюк // Комплексные проблемы техносферной безопасности: материалы Международной научно-практической конференции, 29-30 марта 2018 г. Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет. 2018. – С. 191-196. 0,4/0,2 п.л.

8. Столяров, С.О. Технологические рекомендации повышения эффективности огнезащитных покрытий при выборе антипиренов / С.О. Столяров, Г.К. Ивахнюк // Сервис безопасности в России: опыт, проблемы, перспективы. Формирование культуры безопасности жизнедеятельности: приоритеты проблемы, решения: материалы Всероссийской научно-практической конференции, 26 сентября 2018 г. Санкт-Петербург: ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России. 2018. – С. 353-357. 0,3/0,2 п.л.

9. Столяров, С.О. Теоретическое обоснование возможностей модификации рецептур огнезащитных покрытий кремниевыми нанокomпонентами для увеличения эффективности механизма огнезащитного действия / С.В. Воронин, С.О. Столяров // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности: материалы VI Всероссийской научно-практической конференции, 17 апреля 2019 г. Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. 2019. – С. 59-62. 0,4/0,2 п.л.

10. Столяров, С.О. Инновационные средства огнезащиты, как элемент предупреждения чрезвычайных ситуаций техногенного характера Г.К. Ивахнюк, С.О. Столяров, Р.О. Вологдин // Сервис безопасности в России: опыт, проблемы, перспективы. Современные методы и технологии предупреждения и профилактики возникновения чрезвычайных ситуаций материалы: XI Всероссийской научно-практической конференции, 27 сентября 2019г. Санкт-Петербург: ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России. 2019. – С. 358-360. 0,2/0,1 п.л.

11. Столяров, С.О. Исследование процесса углеводородного горения и используемые при этом способы огнезащиты / С.О. Столяров, И.Л. Скрипник // Научно-аналитический журнал «Пожарная и техносферная безопасность: проблемы и пути совершенствования». – 2019. – № 3 (4). – С. 183-187. 0,3/0,1 п.л.

12. Столяров, С.О. Практика наномодификации огнезащитных составов для улучшения эксплуатационных характеристик в условиях факельного горения углеводородов / Иванов А.В., Ферулев А.П., Столяров С.О. // Пожарная безопасность объектов капитального строительства. нормативы, проектирование, устройство и эксплуатация Материалы международной научно-технической конференции, 7 ноября 2019 г. Санкт-Петербург: ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России. 2019. – С. 153-156. 0,32/0,1 п.л.

13. «Наномодифицированные огнезащитные покрытия для металлических конструкций исследование свойств и их применение» // А.В. Иванов, С.О. Столяров, М.А. Симонова // СПб университет ГПС МЧС России, 2019 ISBN 978-5-906765-16-1. 252 с. 16,0/6,0 п.л.

Подписано в печать	01.03.2024	Формат 60×84 1/16
Печать цифровая	Объем 1 п.л.	Тираж 100 экз.

Отпечатано в Санкт-Петербургском университете ГПС МЧС России
196105, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 149