

УДК 614.841.34:620.181.4:543.226

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ОГНЕСТОЙКОСТЬ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ ЭНЕРГЕТИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В.П. Пищулин, А.Я. Сваровский, В.П. Кузьменко

Северская государственная технологическая академия

E-mail: pischulin@ssti.ru

Приведены исследования термической деструкции огнезащитного вспучивающегося материала покрытия ОВКП-2 и сравнительные данные испытаний по огнестойкости образцов с терморасширяющимися покрытиями. Определены теплофизические свойства материала ОВКП-2 при различных температурах. Огневые испытания покрытия ОВКП-2 показали наивысшую огнестойкость по сравнению с другими огнезащитными покрытиями.

Ключевые слова:

Огнестойкость, термическая деструкция, потери массы, степень расширения, относительная плотность, дериватографический анализ, терморасширяющиеся покрытия, вспучивающиеся покрытия, огнезащитные покрытия.

Key words:

Fire resistance, thermal destruction, weight loss, expansion ratio, relative density, derivatographic analysis, thermal expanding coatings, swelling coatings, flame-retardant coats.

Применение огнезащитных вспучивающихся покрытий, способных при высоких температурах увеличиваться в объеме с образованием пористого прококсованного слоя с низкой теплопроводностью за счет термической деструкции слоя материала покрытия, является эффективным способом защиты кабельных трасс, металлических и деревянных конструкций объектов энергетики и химической промышленности при возникновении пожаров [1].

Покрытия такого типа являются многокомпонентными и имеют разнообразную структуру, поэтому механизм переноса тепла и массы, химизм протекающих в них процессов зачастую неизвестны.

Кроме того, для электрических кабелей в условиях эксплуатации слой огнезащитных вспучивающихся покрытий должен иметь достаточно высокую теплопроводность для работы кабелей без снижения токовой нагрузки.

Наибольшее распространение могут получить огнезащитные материалы из комплексных месторождений редких элементов с титаном, цирконием, кварцем и каолином. Таким сырьем являются кварцевые пески Туганского месторождения Томской области, содержащие ильменит, лейкоксен, циркон и монацит, которые и применены как компоненты огнезащитного вспучивающегося покрытия ОВКП-2 по ТУ 1568-001-12439149-93, являющегося композиционным материалом из жидкого стекла, алюмината натрия, продуктов диафрагменного электролиза водного солевого раствора и неорганических наполнителей.

Отличительной особенностью свойств материала ОВКП-2 является наличие вспученного слоя, образующегося в процессе термической деструкции связующего материала, а продукты деструкции фильтруются через пористый слой и тем самым препятствуют поступлению тепла к внутренним слоям. Потеря массы ΔM и расширение материала

Θ_{\max} при нагревании оказывают непосредственное влияние на плотность ρ , теплоемкость c_{ps} и теплопроводность λ_s огнезащитного слоя и, в конечном итоге, на огнезащитную способность покрытия.

Для определения потери массы ΔM , степени расширения Θ_{\max} и изменения плотности огнезащитного состава в зависимости от температуры были проведены изотермические исследования. Для эксперимента образцы материала ОВКП-2 выполнялись в виде таблеток толщиной от $5 \cdot 10^{-3}$ до $10 \cdot 10^{-3}$ м. Таблетки помещались в кварцевые трубки с внутренним диаметром $\sim 8 \cdot 10^{-3}$ м и выдерживались в печи с заданной температурой в течение ~ 30 мин. Затем образцы охлаждались до температуры 20°C , взвешивались на аналитических весах с погрешностью $\sim 10^{-8}$ кг, определялась потеря массы $\Delta M_T = M_0 - M_T$ (M_0 , M_T – масса образца в исходном состоянии и после термостабилизации при температуре T , соответственно) и измерялось его удлинение $\Delta h_T = h_0 - h_T$ (h_0 , h_T – толщина образца в исходном состоянии и после термостабилизации при температуре T) с погрешностью $\sim 10^{-4}$ м. Определение плотности для различных температур термостабилизации при фиксированном диаметре трубки производилось по формуле:

$$\rho / \rho_0 = (1 - \Delta M / M_0) / (1 + \Delta h / h_0).$$

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости степени расширения Θ / Θ_{\max} , где $\Theta = (h_T - h_0) / h_0$, $\Theta_{\max} = (h_{\max} - h_0) / h_0$, h_{\max} – предельное увеличение толщины покрытия, потери массы $\Delta M / M_0 = (M_0 - M) / M_0$ и плотности ρ / ρ_0 от температуры термостабилизации T для огнезащитного состава ОВКП-2.

Изменение теплопроводности λ_s состава ОВКП-2 и удельной теплоемкости c_{ps} от температуры приведены на рис. 1, 2.

Исследования данных характеристик проводились по методикам на аттестованных стендах ОСП

НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета.

Из теплофизических характеристик покрытия ОВКП-2 на рис. 1 следует, что потеря массы $\Delta M/M_0$ и увеличение степени расширения Θ/Θ_{\max} при нагревании оказывают непосредственное влияние на плотность, теплоемкость, теплопроводность огнезащитного слоя уже при температурах 400...420 К, что особенно важно для термической деструкции при достаточно низких температурах, предупреждающих разрушение электрической изоляции кабельных трасс при огневом воздействии.

Потери массы $\Delta M/M_0$ материала ОВКП-2 составляют 8,5...9,5 % при $T=580...660$ К, плотности ρ/ρ_0 – около 38 % при $T=550...900$ К, степень расширения слоя $\Theta/\Theta_{\max}=0,4...0,5$ при $T=400...420$ К, и $\Theta/\Theta_{\max}=1$ при $T=580$ К.

Изменение удельной теплоемкости c_{ps} и теплопроводности λ_s начинается при 400 К, при более высоких температурах удельная теплоемкость c_{ps} возрастает до 1100 Дж/(кг·К), а теплопроводность

λ_s материала ОВКП-2 падает с 0,4 до 0,15 Вт/(м·К) при 750 К.

Стимулирование одного из процессов потери массы ΔM , степени расширения Θ/Θ_{\max} , изменения плотности ρ/ρ_0 после термической деструкции ОВКП-2 при создании новых рецептов огнезащитных покрытий с помощью компьютерных технологий позволяет целенаправленно формировать композиции, эффективно работающие в области высоких температур.

Определенный интерес представляет проведение дериватографического анализа материала покрытия ОВКП-2 [2].

Образец ОВКП-2 исследовался на термовесах ТГА-951 и модуле дифференциально-термического анализа ДАТ-1600, входящих в термоаналитический комплекс «Du Pont-9900» ФГУ ВНИИПО МЧС России.

При испытании образцов материала выбраны следующие условия:

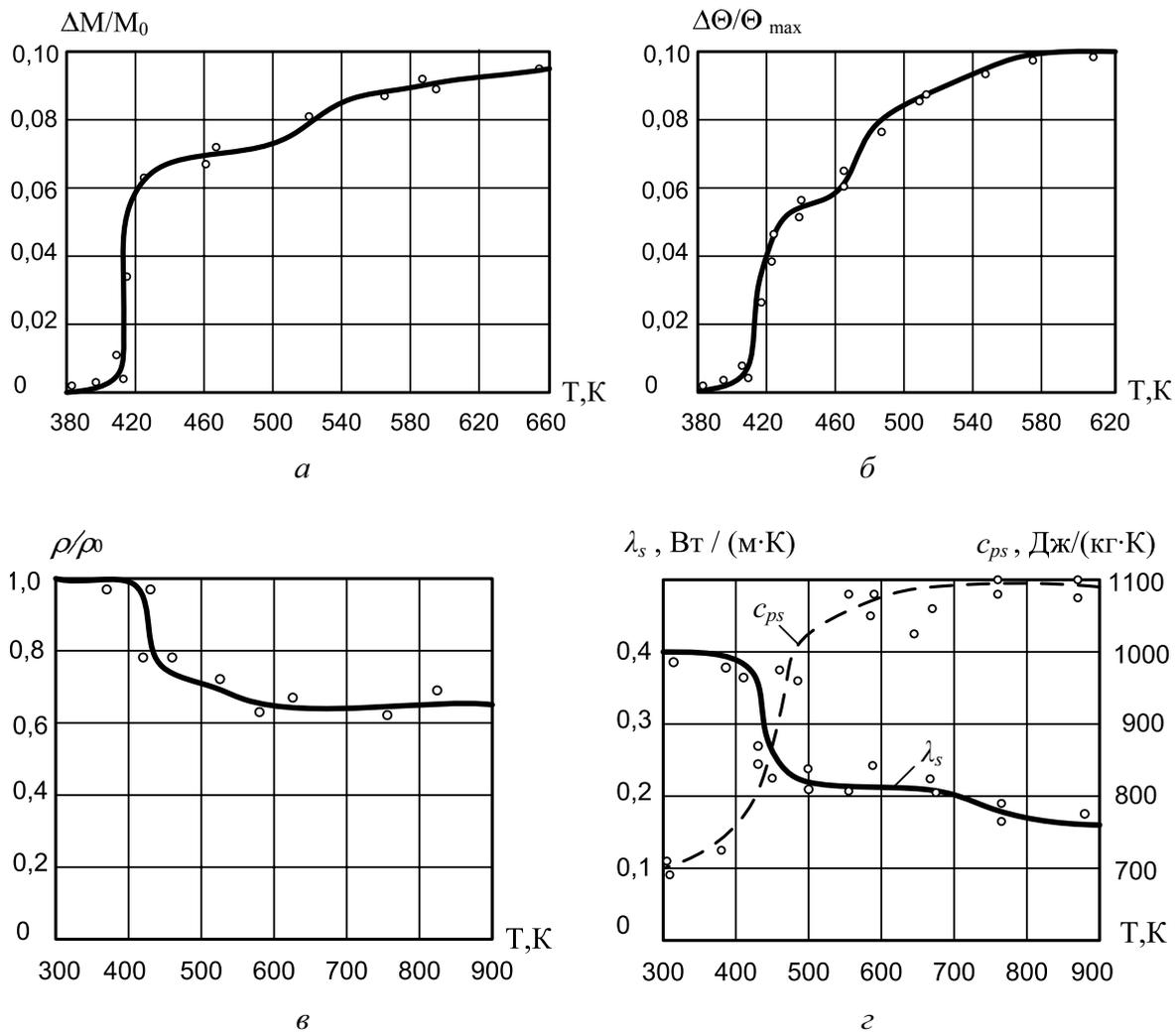


Рис 1. Температурная зависимость свойств огнезащитного состава ОВКП-2. Изменение: а) массы $\Delta M/M_0$; б) степени расширения $\Delta\Theta/\Theta_{\max}$; в) плотности ρ/ρ_0 ; г) теплопроводности λ_s и удельной теплоемкости c_{ps}

- скорость нагревания – 20 К/мин;
- температурный диапазон нагревания – 303...1123 К;
- держатель образца – платиновый тигель для термогравиметрического анализа, корунд для дифференциального термического анализа;
- термопара образца – хромель-алюмель;
- атмосфера – воздух (расход газа – 50 мл/мин);
- скорость съема информации во время эксперимента – 30 точек/мин.

Обработка термогравиметрических кривых проводилась с использованием прикладных программ:

- «File Modification Utility» – для первичной обработки файлов данных;
- «General Utility» – для обработки термоаналитических кривых.

При обработке кривых фиксировались:

- температурные интервалы деструкции, К;
- проценты потери массы при нагреве (390...1123 К);
- температура потери 1, 2, 5, 10 % массы;
- температура точки максимума скорости потери массы;
- относительные тепловые эффекты деструкции.

Данные дериватографического анализа образца огнезащитного покрытия ОВКП-2 приведены на рис. 2.

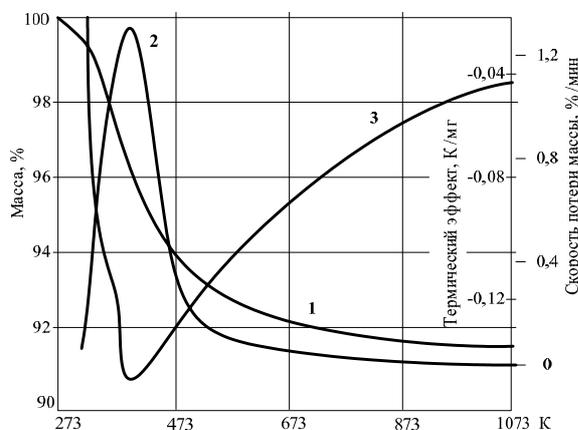


Рис. 2. Дериватографическое исследование огнезащитного покрытия ОВКП-2. Кривые: 1) гравиметрическая; 2) дифференциальная гравиметрическая; 3) дифференциального термического анализа

Результаты исследования показали, что основное изменение массы образца (кривая 1) происходит при 303...573 К с максимальной скоростью процесса (кривая 2) при температуре 383 К, т. е. покрытие ОВКП-2 теряет основную массу (влагу) до 623 К, после чего обеспечивается сохранение массы покрытия.

Дифференциальный термический анализ (кривая 3) также показал, что максимальная потеря

энергии, соответствующая испарению влаги, происходит при температуре 401 К.

Таким образом, при термической обработке в изотермическом режиме до температуры 383 К покрытия ОВКП-2 удаляется влага, после чего происходит вспучивание. При температуре 673...1123 К покрытие сохраняет термическую устойчивость.

Одним из важнейших показателей при решении вопроса об использовании огнезащитных покрытий является их огнезащитная эффективность.

Научно-практические достижения в области создания огнезащитных материалов для кабельных трасс, металлических и деревянных конструкций рядом отечественных и зарубежных предприятий и фирм в условиях рыночных форм хозяйствования вызывают необходимость сравнения огнестойкости вспучивающихся огнезащитных покрытий с терморасширяющимися покрытиями.

Для сравнения приняты два российских покрытия: огнезащитное вспучивающееся кабельное покрытие ОВКП-2 по ТУ 1568-001-12439149-93 и терморасширяющееся покрытие ОГРАКС-В по ТУ 5728-005-13267785-99. Огневые испытания проведены независимыми испытательными лабораториями ФГУ Сибирский филиал ВНИИПО МЧС России с целью определения соответствия характеристик покрытий требованиям НПБ 238-97 «Огнезащитные кабельные покрытия. Общие технические требования и методы испытания».

Огневые испытания покрытия ОГРАКС-В по НПБ 238-97 проводились при следующих условиях:

- источник зажигания – пламя горящего керосина;
- фидеры и кабели в качестве образцов имели полиэтиленовые оболочки;
- средняя толщина покрытия на фидерах $1,1 \cdot 10^{-3}$ м, на пучке кабелей связи $0,9 \cdot 10^{-3}$ м.

Огневые испытания покрытия ОВКП-2 методом определения предела распространения горения по кабелям с нанесенным покрытием ОВКП-2 по НПБ 238-97 п. 4.4 проводились при более жестких температурных условиях:

- источник зажигания – газовая пропановая горелка ленточного типа с длиной рабочей зоны 0,257 м и шириной $4,5 \cdot 10^{-3}$ м;
- время действия пламени на образец – 40 мин;
- испытывались образцы кабелей марки АПБШВ $3 \times 150-4 \times 50$ длиной 3,5 м в количестве 3 шт. в испытательной камере;
- средняя толщина нанесенного покрытия ОВКП-2 на кабеле составляла $3,0 \cdot 10^{-3}$ м.

Проведенные сравнительные огневые испытания показали следующие результаты:

- длина поврежденной оболочки кабелей с нанесенным покрытием ОГРАКС-В составляла на фидерах 1,6 м, на пучке кабелей связи 1,7 м, что

больше допустимого значения в 1,5 м по НПБ 238-97;

- длина поврежденной или обугленной части кабельной укладки с нанесенным покрытием ОВКП-2 составляла: на первом образце 0,44 м, на втором образце 0,39 м, на третьем образце 0,47 м, что намного меньше допустимой поврежденной части кабеля, равной 1,5 м по НПБ 238-97;
- на образцах ОВКП-2 отсутствовали трещины, сколы, подтеки после испытаний, свидетельствующие о достаточно высокой прочности и термической стойкости покрытия ОВКП-2 при высоких температурах;
- огнезащитное покрытие ОВКП-2 соответствует требованиям пожарной безопасности, установленным по НПБ 238-97, категория А.

Результаты испытаний показали, что образцы ОВКП-2 обеспечивают достаточную огнестойкость покрытий. Потеря массы терморасширяющихся покрытий до 70 % на кабельных трассах происходит из-за сноса образующегося слоя пены высокотемпературными газовыми потоками при пожаре, что отмечено на ряде примеров из международной практики [3–5].

Полученные данные свидетельствуют о высокой огнестойкости покрытия ОВКП-2 на кабельных трассах в условиях пожара без пробоя изоляции в зависимости от толщины нанесенного покрытия, что позволяет рекомендовать в качестве огнезащитного вспучивающегося кабельного покрытия ОВКП-2 на огнестойкость и нераспространение горения по ГОСТ 12176-89 часть 3 по категории А и МЭК-331.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьменко В.Н., Пищулин В.П., Сваровский А.Я. Значимость огнезащиты в предупреждении техногенных катастроф на объектах энергетики // Электроэнергия и будущее цивилизации: Матер. Междунар. научно-технич. конф., 2004 г. – Томск, 2004. – С. 423–426.
2. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. – М.: Мир, 1987. – 456 с., ил.
3. Кузьменко В.Н., Пищулин В.П., Сваровский А.Я. Защита от пожаров электрических кабелей // Энергетика: экология, на-

Выводы

1. В изотермических условиях в интервале температур 300...900 К исследованы потеря массы, степень расширения и изменение плотности огнезащитного состава ОВКП-2 в зависимости от температуры.
2. Установлено, что потеря массы, увеличение степени расширения в зависимости от температуры оказывают влияние на плотность, теплоёмкость, теплопроводность огнезащитного слоя.
3. Проведен дериватографический анализ образца материала ОВКП-2, показавший что основное изменение массы происходит при 303...573 К с максимальной скоростью при температуре 383 К.
4. Установлено, что при термической обработке в неизотермическом режиме до температуры 383 К покрытия ОВКП-2 удаляется влага покрытия, после чего происходит вспучивание. При температуре 673...1123 К покрытие сохраняет термическую устойчивость.
5. Огневые испытания покрытия ОВКП-2 показали наивысшую огнестойкость по сравнению с терморасширяющимся покрытием ОГРАКС-В: длина поврежденной или обугленной части кабелей 0,39...0,44 м против 1,6...1,7 м при нормативе 1,5 м по НПБ 238-97; отсутствие трещин, сколов, подтеков после испытаний. В этой связи покрытие ОВКП-2 рекомендуется для промышленного применения в качестве огнезащитного покрытия кабельных трасс, металлических и деревянных конструкций объектов энергетики и химической промышленности.

дежность, безопасность: Матер. XII Всерос. научно-технич. конф., 6–8 декабря 2006 г. – Томск, 2006. – С. 282–284.

4. Шкварка П., Кандрач Я., Кремничан М. Экспериментальная проверка огнестойких свойств при моделировании пожара в кабельных коридорах АЭС // Атомная техника за рубежом. – 1989. – № 3. – С. 35–40.
5. Rybczynski W. What We Learned About Tall Buildings from the World Trade Center Collapse // DISCOVER. – 2002. – V. 23. – № 10. – P. 864–869.

Поступила 26.02.2009 г.