

# **ОБ ОСНОВНЫХ ПРЕДПОСЫЛКАХ МЕТОДА ИСПЫТАНИЙ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ**

**А.Ю. Андриюшкин, кандидат технических наук, доцент.**

**Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ»  
им. Д.Ф. Устинова.**

**А.А. Цой;**

**М.А. Симонова, кандидат технических наук.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Разобраны условия и причины возникновения высокотемпературных газовых потоков на объектах нефтегазовой отрасли. Рассмотрена огнезащита металлических конструкций, в частности, стойкость полимеров в высокотемпературных газовых потоках. Показана необходимость комплексного испытания огнезащитных покрытий с учетом скорости и температуры потока.

*Ключевые слова:* огнезащитное покрытие, огнезащитная эффективность, абляция, испытания

## **ABOUT THE BASIC PRECONDITIONS OF CREATION OF THE METHOD OF TESTING FIRE-RESISTANT COATINGS IN HIGH TEMPERATURE GAS FLOW**

**A.Yu. Andryushkin. Baltic state technical university «VOENMEH» named after D.F. Ustinov.**

**A.A. Tsoy; M.A. Simonova. Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of  
Russia**

The parsed condition and reasons of the origin hot gas flow on object oil and gas branch. Considered protection metallic design, in particular, stability polymer in hot gas flow. Need of the overall test defensive covering is Shown with provision for velocities and temperature of the flow.

*Keywords:* defensive covering, defensive efficiency, destruction, test

В реальных условиях пожара на объектах нефтегазовой отрасли, особенно сопровождающегося взрывами, возможно возникновение высокотемпературных газовых потоков, которые могут истекать из образовавшихся во время взрыва отверстий, трещин, разрывов трубопроводов и работающих под давлением сосудов. Температура газового потока может достигать 1300 °С, а скорость истечения из сосуда может быть близка к местной скорости звука (до 340 м/с). Истекающие из поврежденного оборудования высокотемпературные газовые потоки оказывают аэродинамическое и температурное воздействие на окружающие объекты. Действие высоких температур вызывает деформацию и обрушение металлических конструкций (стен, ферм, балок, перекрытий), приводит

к возгоранию резервуаров и емкостей с углеводородами. Размер ущерба, вызванного пожаром и взрывами, во многом зависит от огнестойкости окружающих объектов и их составных частей. Огнестойкость таких объектов может быть обеспечена применением различных средств огнезащиты.

Повышение параметров (давление, температура, расход) технологических процессов переработки углеводородов, высокая энергоемкость оборудования остро ставит научно-техническую проблему – разработки новых методов, средств и материалов огнезащиты объектов опасных производств, а также методов ее испытаний. Успешное решение этой актуальной проблемы снижает риски возникновения и последствий техногенных катастроф.

Частью этой проблемы является актуальная задача адекватной оценки стойкости огнезащитных покрытий в приближенных к реальным условиям. Существует необходимость сравнительной оценки огнезащитных покрытий, свойства которых зависят не только от состава, молекулярной и надмолекулярной структур, но и во многом определяются аэродинамикой воздействующего на покрытие высокотемпературного газового потока, условиями тепло- и массообмена.

### **Анализ условий возникновения высокотемпературных газовых потоков на объектах нефтегазовой отрасли**

Анализ пожарной опасности объектов нефтегазовой отрасли и статистических литературных данных по пожарам и авариям [1, 2] позволил сформулировать основные тенденции в повышении уровня опасности таких объектов:

- вертикальная и уплотнительная застройка заводских территорий;
- опережающие развитие объемов производства по сравнению с совершенствованием мер предупреждения аварийных и пожароопасных ситуаций (в России на данный момент действуют нормы, разработанные в конце 1980-х гг.);
- чрезвычайно высокая энергонасыщенность объектов нефтеперерабатывающей промышленности;
- интенсификация технологий, рост единичных мощностей аппаратов, вследствие чего такие параметры, как температура, давление, содержание взрыво-пожароопасных веществ растут и приближаются к критическим;
- наличие емкостей, реакторов, колонн, аппаратов насосного типа и других технологических объектов, содержащих различные нефтепродукты;
- наличие большого количества оборудования, работающего под избыточным давлением;
- наличие большого количества путей распространения пожара.

К работающим под давлением сосудам относятся герметически закрытые емкости, предназначенные для хранения и транспортировки жидких и газообразных веществ (резервуары, газгольдеры, баллоны, цистерны, баки, бочки). Большая часть такого оборудования характеризуется большим объемом и высоким давлением, что обуславливает их высокую пожаро- и взрывоопасность. Например, вертикальные резервуары могут изготавливаться емкостью до 50 000 м<sup>3</sup>, газгольдеры имеют емкость от 10 000 до 100 000 м<sup>3</sup>. Давление в таких сосудах может достигать 3 МПа.

Статистические данные по причинам аварий на нефтеперерабатывающих производствах представлены на рис. 1.



Рис. 1. Статистика причин аварий на объектах нефтегазовой промышленности

Значительная часть аварий на оборудовании вызвана образованием взрывоопасных смесей вследствие нарушения технологического режима и герметичности. К нарушениям герметичности приводят резкие перепады температур в аппаратах или температурные перенапряжения, разрушение прокладок, разрывы технологических трубопроводов в результате коррозии, эрозии и усталости металла, некорректное расположение запорной арматуры и ее отказы в работе, механические повреждения по вине производственного персонала и др. [3].

Как правило, пожар в работающем под давлением сосуде начинается со взрыва паровоздушной смеси, его разгерметизации, воспламенения жидкости на всей свободной поверхности. Пожар может возникнуть на дыхательной арматуре, при нарушении герметичности стенки сосуда, при образовании трещин в сварных швах или при нарушении герметичности фланцевых соединений. Развитие пожара зависит от места его возникновения, размеров начального очага горения, устойчивости металлических элементов конструкции сосуда. Например, прогреваемая пламенем стенка нефтяного резервуара, выполненная из стального листа толщиной 4–6 мм, теряет несущую способность в течение 3–5 мин. Горение углеводородов создает мощный тепловой поток, оказывающий воздействие на окружающие объекты и оборудование. Высота светящейся части факела пламени составляет 1,5–2,0 диаметра резервуара и достигает размеров более 40 м. При скорости ветра 3–5 м/с отклонение факела пламени от вертикальной оси составляет 60–70°. Температура светящейся части пламени при горении углеводородов составляет 1 000–1 300 °С [4].

При горении керосина, дизельного топлива температура в глубинных слоях жидкости повышается плавно по глубине. При горении мазутов, тяжелой нефти, некоторых видов газового конденсата, бензинов в горючем образуется прогретый до температуры кипения топлива гомотермический слой, увеличивающийся с течением времени. Скорость роста этого слоя принимают за скорость прогрева.

С увеличением скорости ветра до 8–10 м/с скорость выгорания возрастает на 30–50%. Сырая нефть и мазут, содержащие эмульсионную воду, могут выгорать с большой скоростью, скорость нарастания прогретого слоя может при этом достигать 1 м/час.

Таким образом, с поверхности прогретой жидкости идет ее интенсивное испарение. Пары жидкости, перемешиваясь с воздухом, образуют паровоздушную смесь, горение которой приводит к росту давления в сосуде и образованию высокотемпературных продуктов горения. Эти продукты горения истекают с высокой скоростью через разрывы, трещины, отверстия из сосуда, воздействуя на соседнее оборудование и трубопроводы.

Горение углеводородов в зависимости от скорости распространения пламени может быть сравнительно медленным – дефлаграционным и быстрым – взрывным

(детонационным). Разгерметизация работающих под давлением сосудов связана с быстрым ростом давления, которое увеличивается в 8–10 раз по сравнению с первоначальным.

Изменение объема и давления газов при горении в сосудах различной емкости описывается выражением [5, 6]:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_1^{max} \cdot V_1^{0,333} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_2^{max} \cdot V_2^{0,333} = const,$$

где  $p$  – избыточное давление, Па;  $V_{1,2}$  – соответственно объем занимаемый парами и газами

в сосудах 1 и 2, м<sup>3</sup>;  $t$  – время, с.

При увеличении занимаемого парами и газами объема скорость нарастания давления снижается. Скорость нарастания давления при взрыве некоторых газов определена экспериментально [6]: для метана –  $5,33 \cdot 10^7$  Па/(с·литр); для пропана –  $7,23 \cdot 10^7$  Па/(с·литр); для водорода –  $5,03 \cdot 10^8$  Па/(с·литр).

Взрывное давление при движении пламени по трубопроводам обвязки сосудов может увеличиваться до 10 раз и переходить в детонацию. Скорость распространения пламени определяется составом газовой смеси и сильно зависит от внешних факторов.

Длина преддетонационного расстояния (расстояние от точки зажигания до места возникновения детонации) определяется отрезком пути, на котором развивается турбулизация потока газа в волне сжатия. Скорость распространения детонационной волны равна 1 500–3 500 м/с и слабо зависит от диаметра трубы, начального давления и зависит

от теплового эффекта реакции.

Таким образом, возгорание в работающих под давлением сосудах и трубопроводах характеризуется быстрым ростом давления паров и газов, а также высокой скоростью распространения пламени.

При разгерметизации сосуда или трубопровода через образовавшиеся разрывы, трещины, отверстия происходит истечение высокотемпературных газовых потоков. Избыточное давление внутри сосуда поддерживается подходом газообразных продуктов горения, образовавшихся при сгорании находящейся внутри сосуда жидкости.

Скорость истечения и расход газа определяется давлением внутри сосуда и конфигурацией отверстия в стенке сосуда. Конфигурацию отверстия можно описать отношением  $b_{щ}/a_{щ}$ , где  $b_{щ}$ ,  $a_{щ}$  – длина и ширина щели, м.

Если отношение  $b_{щ}/a_{щ} < 1,7$ , то отверстие можно считать круглым и для определения скорости потока  $U_{г}$  (м/с) и массового расхода  $G_{г}$  (кг/с) газа используют формулы [7]:

$$U_{г} = \varphi_{с} \cdot \left( \frac{2 \cdot (p_0 - p_{н})}{\rho_0} \right)^{0,5}, \quad (1)$$

где  $\varphi_{с}$  – коэффициент скорости, учитывающий потери напора ( $\varphi_{с} = 0,95 \dots 0,99$ );  $p_0$  – полное давление внутри сосуда, Па;  $p_{н}$  – давление окружающей среды, Па;  $\rho_0$  – плотность газа внутри сосуда, кг/м<sup>3</sup>;

$$G_{г} = \eta_{г} \cdot \rho_0 \cdot F_{отв} \cdot U_{г},$$

где  $F_{отв}$  – площадь отверстия, м<sup>2</sup>;  $\eta_{г}$  – коэффициент расхода газа ( $\eta_{г} = 0,90 \dots 0,95$ ).

Если отношение  $b_{щ}/a_{щ} > 1,5$ , то отверстие можно считать щелью. Величина коэффициента расхода  $\eta_r$  зависит от относительной длины щели ( $b_{щ}/a_{щ}$ ). Максимальный коэффициент расхода  $\eta_r$  достигается при  $b_{щ}/a_{щ} = 2,2$ .

При горении углеводородов в разгерметизированном сосуде давление незначительно превышает давление окружающей среды и составляет  $p_0 = 0,11 - 0,15$  МПа. В этом случае расчеты по формуле (1) показывают, что скорость истечения газа из отверстия составляет  $U_r = 100 \dots 200$  м/с, что подтверждается практическими измерениями.

В том случае, если в разгерметизированном сосуде остается высокое давление, например в трубопроводе или баллоне, порядка  $p_0 = 0,65 \dots 0,70$  МПа, то соотношение давления в сосуде к окружающему давлению становится критическим  $\beta_{кр}$  и скорость истечения газа достигает местной скорости звука  $U_r = U_{зв}$ . При этом расход газа через это отверстие будет максимальным.

Отношение давлений  $\beta_{кр}$  при достижении звуковой (критической) скорости истечения определяется по формуле [7]:

$$\beta_{кр} = \frac{p_{кр}}{p_0} = \left( \frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}},$$

где  $p_{кр}$  – критическое давление, при котором достигается звуковая скорость газа, Па;  $p_0$  – полное давление внутри сосуда, Па;  $\gamma$  – показатель адиабаты.

Скорость истечения газа при критическом отношении давлений  $\beta_{кр}$ , то есть скорость звука  $U_{зв}$  (м/с) [7]:

$$U_{зв} = \sqrt{2 \cdot \frac{\gamma}{\gamma + 1} \cdot R \cdot T_0} = \sqrt{2 \cdot \frac{\gamma}{\gamma + 1} \cdot \frac{p_0}{\rho_0}},$$

где  $T_0$  – температура газа в сосуде, °К;  $R$  – газовая постоянная, Дж/(кг·°К).

При скорости истечения равной скорости звука  $U_r = U_{зв}$ , массовый расход газа максимален  $G_{r\max}$  (кг/с), его определяют по формуле [7]:

$$G_{r\max} = F_{отв} \cdot \sqrt{\gamma \cdot \left( \frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \cdot p_0 \cdot \rho_0},$$

где  $F_{отв}$  – площадь отверстия, м<sup>2</sup>;  $\gamma$  – показатель адиабаты;  $p_0$  – полное давление внутри сосуда, Па;  $\rho_0$  – плотность газа внутри сосуда, кг/м<sup>3</sup>.

Можно говорить о том, что высокая скорость истечения газа и его существенный расход из разгерметизированного сосуда обуславливают интенсивное аэродинамическое и тепловое воздействие на окружающие объекты.

Таким образом, были выявлены основные условия развития пожаров и аварий на объектах нефтегазовой промышленности:

- температура пламени горения некоторых углеводородов может достигать до 1 300 °С;

- возможно образование «огненного шара» со скоростью выгорания несколько тонн топлива в секунду;

- горение парового (газового) облака в открытом пространстве протекает в дефлаграционном режиме с широким диапазоном скоростей распространения пламени;

– разгерметизации аппаратов и трубопроводов с газом и паром приводит к образованию струйного факела, с дальностью воздействия до 10–15 м и продолжительностью существования до нескольких десятков минут, в случае диспергирования горючих жидкостей из дефектных отверстий трубопроводов, находящихся под давлением, могут образоваться мощные горящие струи;

– при воспламенении горючей смеси в аппаратах и трубопроводах, находящихся под давлением, возникает высокоскоростное дефлаграционное горение, поражающим фактором которого является мощная ударная волна, скорость истечения газовой струи в данном случае может достигать местной скорости звука (340 м/с).

Анализ возможных последствий опасных событий показал, что аварии на открытых площадках наиболее опасны, что связано с разветвленностью сетей технологических коммуникаций, большой плотностью насыщения территории технологическими объектами

и высоким содержанием установок, чем в замкнутых производственных зданиях, а также наличием большого количества металлических конструкций (в основном стальных), которые под действием высокой температуры быстро теряют свою прочность и деформируются.

Потеря устойчивости конструкций из металла может привести к обрушению всего сооружения с нанесением серьезных увечий людям и загромождением путей эвакуации.

Возрастающее число несчастных случаев с 15 % до 26 % в период с 2011 по 2016 гг. по причине потери устойчивости стальных конструкций и увеличение материального ущерба (по сравнению с 2011 г. на 60 %) обуславливает необходимость проведения исследований, направленных на повышение их огнестойкости.

При требуемой огнестойкости стальных конструкций от 15 до 150 мин фактический предел огнестойкости в зависимости от толщины элементов сечения и величины действующих напряжений составляет от 5 до 15 мин. Поэтому область применения стальных конструкций ограничена по огнестойкости, и необходимо применение надежных способов огнезащиты, расширяющих эту область.

Проведение экспертной оценки по определению основных факторов, влияющих на огнезащитную эффективность покрытий, показало, что, в случае возникновения пожара на объектах нефтепромышленности огнезащитные покрытия должны быть стойки не только к тепловой нагрузке, но и к эрозивному воздействию высокоскоростного распространения пламени.

ГОСТ Р 53295–2009 «Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие требования. Методы определения огнезащитной эффективности» регламентирует метод определения огнезащитной эффективности средств огнезащиты. Сущность метода определения огнезащитной эффективности заключается в определении времени от начала теплового воздействия на конструкцию до наступления предельного состояния этой конструкции. Для стальной конструкции за предельное состояние принимается критическая температура 500 °С.

При решении вопроса снижения пожаро- и взрывоопасности металлических конструкций желательное уменьшение скорости и глубины их прогрева. Для этих целей широко применяют конструктивную огнезащиту (толстослойные напыляемые составы, штукатурки, облицовки плитными, листовыми и другими огнезащитными материалами, в том числе на каркасе, с воздушными прослойками) и тонкослойные вспучивающиеся огнезащитные покрытия либо их комбинации.

Обоснование выбора применения данных средств осуществляется по принципу эффективности. Согласно п. 3.4 ГОСТ Р 53295–2009, показателем эффективности средства огнезащиты является огнезащитная эффективность, которая характеризуется временем в минутах от начала огневого испытания до достижения критической температуры

(500 °С) стандартным образцом стальной конструкции с огнезащитным покрытием. Эффективность огнезащитного покрытия увеличивается с их толщиной, однако чем больше толщина огнезащитного покрытия, тем больше весовая нагрузка на конструкцию. Применение конструктивных способов огнезащиты на определенных строительных конструкциях иногда бывает затруднительным в силу их большего веса и сложной технологии нанесения (крепления). Перспективны вспучивающиеся огнезащитные покрытия, которые имеют ряд преимуществ: малая толщина, технологичность и высокая производительность нанесения, относительно низкая стоимость. При воздействии высокой температуры такие покрытия образуют пенный слой кокса с плотностью 0,003–0,030 г/см<sup>3</sup> и коэффициентом теплопроводности близким к теплопроводности воздуха 0,022 Вт/(м·К). При этом толщина покрытия увеличивается до 200 раз, достигая нескольких сантиметров.

Стойкость вспучивающихся огнезащитных покрытий исследована недостаточно. Отсутствуют сведения об огнезащитной эффективности вспучивающихся покрытий в высокотемпературных газовых потоках, где на покрытие оказывается существенное аэродинамическое воздействие. Можно выдвинуть гипотезу о том, что огнезащитная эффективность вспучивающихся огнезащитных покрытий в высокотемпературных газовых потоках будет значительно меньше, так как пористая структура быстро разрушается. Удовлетворительную стойкость могут показать вспучивающиеся огнезащитные покрытия с мелкоячеистой структурой. Поэтому необходима разработка методики испытаний, учитывающая комплексное воздействие скорости и температуры газового потока. Такая методика должна применяться для испытания покрытий, наносимых на объекты нефтегазовой промышленности.

### **Стойкость полимеров в высокотемпературных газовых потоках**

Основой вспучивающихся огнезащитных покрытий являются полимеры, состав и строение которых определяет их абляционную стойкость к аэродинамической, термической и термоокислительной деструкции. Покрытия на основе полимеров линейного строения выдерживают температуры до 900 °С, а на основе полимеров сетчатого строения (фенолоформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические) могут быть устойчивы при температурах до 3 000 °С. При воздействии высокой температуры полимеры сетчатого строения разлагаются и образуют структуры с высоким содержанием углерода (графит, кокс). Связь между атомами углерода является очень прочной, что определяет высокую температуру плавления таких структур.

Для увеличения абляционной стойкости огнезащитных покрытий в них вводят различные армирующие наполнители в виде порошка, волокон, тканей (стеклянное, кремнеземистое, кварцевое, углеродное волокно, порошки на основе огнеупорных окислов циркония, титана, тория, асбеста). Армирующие наполнители существенно повышают прочность огнезащитного покрытия [8].

Огнезащитные покрытия характеризуются низким коэффициентом теплопроводности и большой удельной теплоемкостью. Нагревание огнезащитного покрытия сопровождается эндотермическими реакциями, поэтому материал покрытия аккумулирует большое количество тепла и вследствие низкой теплопроводности препятствует быстрому проникновению в металлическую конструкцию больших тепловых потоков.

Разрушение огнезащитных покрытий происходит вследствие абляции – уноса высокотемпературным газовым потоком части материала с поверхности покрытия. При воздействии высокотемпературного газового потока наблюдается интенсивное разрушение полимеров (рис. 2) [9].

Абляция полимеров является совокупностью одновременно происходящих процессов:

- сублимация – переход компонентов покрытия из твердого состояния в газообразное без пребывания в жидком состоянии;
- испарение – процесс перехода компонентов на поверхности покрытия из жидкого состояния в паро- или в газообразное;
- пиролиз – термическое разложение компонентов покрытия;
- сгорание – сублимация, испарение или пиролиз, сопровождаемые процессом окисления;
- газовая эрозия – разрушение поверхности покрытия под действием аэродинамических и тепловых сил газового потока.

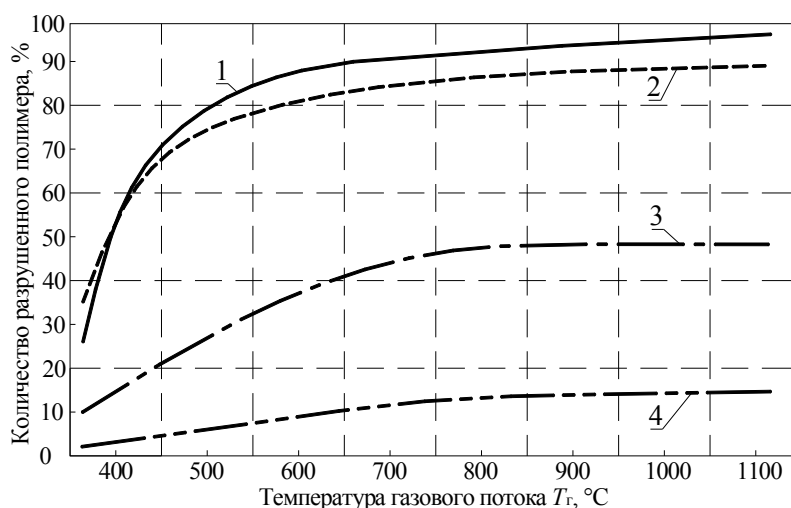


Рис. 2. Разрушение в высокотемпературном газовом потоке полимеров:

1 – эпоксидных; 2 – полиэфирных, 3 – фенольных; 4 – кремнийорганических

Все эти процессы, происходящие при разрушении полимеров, обеспечивают длительную огнестойкость металлических конструкций. Поэтому полимеры перспективны как основной материал для различных огнезащитных покрытий.

Имитация высокотемпературного газового потока требует существенного усложнения испытательного оборудования и приводит к удорожанию испытаний. С одной стороны, надо максимально приблизить условия испытания к условиям пожара, а с другой, сколько возможно упростить конструкцию и методику проведения эксперимента и, следовательно, удешевить исследование. Приемлемым решением при организации таких испытаний является применение различных горелок, с помощью которых можно создать высокотемпературный газовый поток.

Применение кислородно-ацетиленовой горелки позволяет получить высокотемпературный газовый поток с температурой до 3 000 °С и скоростью до 200 м/с. При испытании полимеров в пламени такой горелки линейная скорость абляции достигает значительных величин (табл. [9]).

Таблица. Линейная скорость абляции полимеров, мм/с

| Полимер                        | Скорость абляции, мм/с |
|--------------------------------|------------------------|
| Фенольная смола (отвержденная) | 0,157                  |
| Кремнийорганический полимер    | 0,378                  |
| Полиметилметакрилат            | 0,446                  |
| Поликарбонат                   | 0,487                  |
| Политетрафторэтилен            | 0,523                  |



|              |       |
|--------------|-------|
| Полипропилен | 0,597 |
| Полистирол   | 0,645 |
| Полиэтилен   | 0,673 |

Таким образом, для объектов нефтегазовой отрасли перспективны вспучивающиеся огнезащитные покрытия малой толщины, для оценки их огнезащитной эффективности можно рекомендовать использовать горелки, обеспечивающие комплексное воздействие скорости и температуры газового потока.

### **Литература**

1. Гимранов Ф.М. Возможные сценарии развития аварий на нефтехимических производствах // Промышленная и экологическая безопасность, охрана труда. 2012. № 1 (63).
2. Алексеев С.В. Прогнозирование последствий аварий при разгерметизации резервуарного оборудования: автореф. ... канд. техн. наук. Казань: Казанский гос. техн. ун-т, 2011. 26 с.
3. Шевердин А.В. Оценка массы парогазового облака, образующегося при аварийной разгерметизации оборудования нефтеперерабатывающих предприятий: дис. ... канд. техн. наук. Уфа: УГНТУ, 2001. 27 с.
4. Васютинский Г.А., Запелалов Г.В. Указания по тушению пожаров нефти и нефтепродуктов в резервуарах. Алмата: ГУГПС при МВД РК, 1996. 71 с.
5. Щелкин К.И., Трошин Я.К. Газодинамика горения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 175 с.
6. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонации в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 429 с.
7. Сизов А.М. Газодинамика и теплообмен газовых струй в металлургических процессах. М.: Металлургия, 1987. 256 с.
8. Андриюшкин А.Ю., Иванов В.К. Композиционные материалы в производстве летательных аппаратов: учеб. пособие. СПб.: БГТУ «ВОЕНМЕХ», 2010. 144 с.
9. Бэр Э. Конструкционные свойства пластмасс. М.: Химия, 1967. 464 с.