

УДК 666.974.2: 666.768.16

Румынская Е.И.

ООО «Эксперт Сертификат», г. Минск

д-р с.-х. наук, проф. Веремейчик Л.А., канд. техн. наук Кузьменков Д.М.

УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск

ОГНЕЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ ПО СТАЛЬНЫМ СТРОИТЕЛЬНЫМ КОНСТРУКЦИЯМ

Аннотация. В статье приведена краткая характеристика актуальности повышения огнестойкости гражданских и промышленных сооружений.

Дана краткая характеристика используемых в настоящее время в строительном комплексе Республики Беларусь огнезащитных средств. Отмечается целесообразность изыскания новых более эффективных огнезащитных материалов. К их числу отнесены покрытия на фосфатном связующем, в качестве которого исследовано магнийаммофосфатное холодноотверждаемое связующее. Отмечается, что важную роль играют минеральные наполнители, обладающие небольшой насыпной массой, тем самым обеспечивающие высокие теплоизоляционные свойства, что препятствует проникновению высокотемпературного воздействия на стальные строительные конструкции.

Такое покрытие, нанесенное на стальные строительные конструкции, по результатам испытания в НИИ ПБиЧС МЧС Беларуси по определению огнезащитной эффективности штукатурного огнезащитного состава по металлу (двух слоев нанесения) в соответствии с СТБ 11.03.02 обеспечивает 1 группу (не менее 150 минут) огнезащитной эффективности. Изучены физико-химические свойства разработанного материала.

Ключевые слова: адгезия, огнезащита, покрытие, магнийаммонийфосфатное связующее, физико-механические свойства, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, теория фракталлов.

E.Rumynskaya

«Expert Certificate» LLC, Minsk

Ph.D. (Agric.), Professor L.Veremeychik, Ph.D. (Techn.) D.Kuzmenkov

EE "Belarusian State Technological University", Minsk

FIRE RETARDANT COATING ON STEEL BUILDING STRUCTURES

Abstract. A brief description of the relevance of increasing the fire resistance of civil and industrial structures is given. A brief description of the fire retardants currently used in the construction industry of the Republic of Belarus is given. The expediency of finding new, more effective fire-retardant materials is noted. These include coatings based on a phosphate binder, in the capacity of which a cold-curing magnesium-ammonium phosphate binder was studied. It is noted that an important role is played by mineral fillers, which have a small bulk mass, thereby providing high thermal insulation properties, which prevents the penetration of high-temperature effects on steel building structures. Such a coating applied to steel building structures according to the results of testing at the Research Institute of Safety and Emergencies of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus to determine the fire-retardant efficiency of a plaster fire-retardant composition for metal (two layers of application) in accordance with STB 11.03.02. provides protection to the steel plate provide 1 group (not less than 150 minutes) fire retardant efficiency. The physicochemical properties of the developed material have been studied.

Keywords: adhesion, fire protection, coating, magnesium ammonium phosphate binder, physical and mechanical properties, X-ray phase analysis, thermogravimetric analysis, fractal theory

Введение. В Республике Беларусь за 2020 год произошло 6094 чрезвычайные ситуации, из них 6071 пожар, в результате которых погибло 633 человека, травмировано 408 человек, уничтожено 1293 тысячи строений [1].

В связи с этим в последнее время в республике ужесточились требования к огнестойкости строительных конструкций и обеспечению правил пожарной безопасности. В то же время в условиях рыночной экономики остро поставлен вопрос рационального использования инвестиций в строительстве, ускорения сроков строительства, соблюдения экономичности и обоснованности затрат на обеспечение устойчивости зданий при пожаре.

Особенно остро проблема огнезащиты стоит для стальных несущих строительных конструкций. Это обусловлено физическими свойствами данного материала. Так, например, для стали при температурном воздействии характерно резкое снижение жесткости и прочности с последующим переходом в пластичное состояние. Для большинства сталей критическая температура принята равной 500 °С. Следовательно, разрушительное воздействие высоких температур на стальные строительные конструкции обусловлено термическим расширением металлов, из которых они изготовлены, изменением их структуры и, как следствие, деформацией под действием напряжений от внешних нагрузок.

На постсоветском пространстве многоэтажные здания и сооружения из металлокаркасов немногочисленны по причине отсутствия разработанных и внедренных эффективных решений огнезащиты.

Сегодня доля многоэтажных зданий на стальном каркасе в России всего немногим более 13 %. Сдерживают развитие этого типа строительства в основном отсутствие в нормативной базе ряда современных решений, недостаток практики массового проектирования гражданских объектов с применением стальных каркасов, а также скептическое отношение к ним инвесторов и потребителей.

В Республике Беларусь построены гипермаркеты из металлоконструкций, логистические помещения, склады, немногочисленные административные здания до 5-ти этажей. Жилые многоэтажные здания из металлокаркасов в нашей стране не строились ввиду отсутствия конструктивно-технологических решений огнезащиты, поэтому стальные несущие каркасы в многоэтажном жилом строительстве Республики Беларусь не применяются. Этажность административно-промышленных зданий с использованием несущих стальных каркасов так же по этой причине ограничена.

Проблема огнезащиты является наиболее важной для следующих объектов строительного комплекса Республики Беларусь:

административных и жилых зданий, сооружений из несущих стальных строительных конструкций с нормируемыми пределами огнестойкости (перекрытий, колонн, балок, ригелей и др.);

подземных сооружений замкнутого пространства – паркингов, метро, тоннелей;

воздуховодов систем противодымной защиты зданий и сооружений (особенно подземных);

кабельных коммуникаций различных типов (силовых, осветительных, контрольных др.) через огнестойкие строительные конструкции;

резервуаров с нефтепродуктами и сжиженными газами и других элементов нефтегазодобывающего и нефтехимического комплекса.

Разработка новых огнезащитных материалов для стальных конструкций I степени огнестойкости позволит увеличить в Республике Беларусь этажность возводимых зданий и сооружений I степени огнестойкости, выполненных из стальных каркасов, в том числе жилых.

Характеристика огнезащитных средств, их достоинства и недостатки

Все огнезащитные составы в зависимости от вида используемого связующего и способа применения характеризуются рядом достоинств и недостатков.

Рассмотрим основные виды огнезащиты несущих металлических конструкций.

1. Облицовочные материалы

При огнезащите путем облицовки металлических конструкций используются листовые и плитные теплоизоляционные материалы, например, гипсокартонные и гипсоволокнистые листы, асбестоцементные и перлито-фосфогелиевые плиты, плиты на основе вспученного вермикулита. Листовые и плитные облицовки и экраны широко применимы для колонн, стоек и балок [2].

2. Бетон и кирпичная кладка

Применение огнезащиты при помощи бетона и кирпичной кладки, устойчивых к атмосферным воздействиям и агрессивным средам, наиболее рационально для вертикально расположенных металлических конструкций, когда одновременно с огнезащитой требуется произвести их усиление, например, при реконструкции зданий.

Однако такие виды огнезащиты связаны с трудоемкими опалубочными и арматурными работами, малопроизводительны, значительно утяжеляют каркас здания и увеличивают сроки строительства. Кроме этого, эти способы неприменимы для огнезащиты несущих конструкций перекрытий (фермы, балки) и связей по колоннам и фермам.

3. Штукатурные смеси на основе цемента

Использование цементно-песчаной штукатурки обусловлено такими преимуществами, как низкая стоимость материалов для приготовления состава, устойчивость к атмосферным воздействиям [3].

Часто штукатурные составы на основе цемента состоят из компонентов, содержащих в своем составе вспученный вермикулит. К достоинствам таких составов с вспученным наполнителем относится относительная тонкослойность нанесения, легковесность и дополнительные теплоизолирующие характеристики.

В то же время штукатурные составы на основе цемента характеризуются рядом недостатков, ограничивающих его применение. К ним относятся: большая трудоемкость работ по нанесению покрытия из-за необходимости армирования стальной сеткой; увеличение нагрузок на фундаменты зданий за счет утяжеления каркаса.

4. Штукатурные смеси на жидком стекле, извести, гипсовом вяжущем

Наиболее распространенным видом из этой группы являются штукатурные смеси на жидком стекле с вермикулитом и/или термически расширяющемся графитом при толщине нанесения до 5 см – обеспечивают 1–2 группу огнестойкости.

Однако у огнезащитных материалов на основе жидкого стекла есть значимые недостатки: короткие сроки хранения, они менее технологичные, чем сухие смеси, хрупкие, характеризуются низкой адгезией, низкой климатической стабильностью и долговечностью.

Кроме этого, недостатком штукатурных смесей на жидком стекле, извести и гипсе является тот факт, что они могут использоваться только как внутренняя защита в помещениях с относительной влажностью не более 60 %, что исключает их применение вне помещений [4]. В то же время огнезащита многих технических сооружений снаружи еще более востребована, нежели внутренняя защита.

5. Терморасширяющиеся составы

Действие составов терморасширяющегося типа основано на вспучивании нанесенного покрытия под воздействием высоких температур и образовании пористого теплоизолирующего слоя.

Для таких покрытий характерно: блокирование теплового потока в защищаемую конструкцию за счет выделения и переноса массы пара, поглощение и низкая интенсивность переноса теплоты теплопроводностью, конвекцией и излучением при сохранении исходной формы.

Такие покрытия технологичны, обладают высокими архитектурно-декоративными и техническими характеристиками.

Однако они обеспечивают повышение предела огнестойкости перекрытий только до 60 минут (4–8 группы огнестойкости), что недостаточно, к тому же дорогостоящи, а продукты горения таких покрытий токсичны и могут привести к массовому удушью людей в случае пожара.

Кроме того, применяют комбинированные связующие, состоящие из полимерных соединений и минерального вяжущего (на основе модифицированного органическими соединениями жидкого стекла, органо-фосфатные и др.).

6. Огнезащитные средства на основе фосфатных связующих

Огнезащитные средства на основе фосфатных связующих используются в качестве защитных жаростойких покрытий по стали, сохраняющих свои свойства и при воздействии температурных нагрузок до 1600 °С. Кроме того, фосфатные соединения как добавки-антипирены промышленно используются во многих огнезащитных составах на основе органических связующих. Фосфатные материалы в наибольшей степени из всех средств огнезащиты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к огнезащите стальных строительных конструкций. А именно: фосфатные огнезащитные материалы характеризуются высокими пределами огнестойкости – не менее 150 минут, а зачастую и более [4], сохраняют свои физические, теплотехнические и конструкционные свойства при температурах до 1600 °С, препятствуют распространению пламени, не искрят, не выделяют угарный газ при нагревании и термическом разложении, характеризуются отсутствием дымообразующей способности, токсичных продуктов горения, что особенно важно на путях эвакуации, изолируют тепловой поток.

Наиболее перспективными из них являются холодно-отверждаемые связующие. Их получают путем затворения сырьевых минеральных компонентов ортофосфорной кислотой или в отдельных случаях – жидкими фосфатными связками. Такие жидкие составы характеризуются короткими сроками хранения, поэтому сырьевые компоненты смешиваются непосредственно на строительных объектах.

Проанализировав особенности получения холодноотверждаемых фосфатных систем, их физико-технические свойства, а также сырьевые ресурсы страны, можно сделать вывод, что наиболее подходящими фосфатными вяжущими для их использования в огнезащитных составах являются магнийаммонийфосфатные [5].

Из приведенного анализа видно, что универсального состава огнезащитного покрытия по стальным конструкциям нет, поэтому разработка таких материалов является актуальной задачей, поскольку это позволит обеспечить более надежную службу строений, а вместе с этим позволит повысить безопасность жизнедеятельности.

Основная часть. Исходными сырьевыми материалами для получения огнезащитного покрытия явились аммофос производства ОАО «Гомельский химический завод», отвердитель фосфатного связующего, вспученный вермикулит. Такое фосфатное связующее в сочетании с наполнителем позволит обеспечить достижение требуемых свойств:

- адгезию к поверхности стальной строительной конструкции;
- жаростойкость;
- термостойкость;
- механическую прочность;
- способность отверждаться в нормальных условиях;
- возможность получения и применения в порошкообразном виде в составе сухой смеси;
- способность выделять водяной пар или другие газообразные продукты, препятствующие доступу кислорода в зону горения.

Сочетание указанных ингредиентов обеспечивает протекание реакции образования струвита $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эта фаза выделяет большое количество паров воды

и газообразного аммиака, которые не поддерживают горение, распадающихся с поглощением теплоты на азот и водород.

Вермикулит в составе огнезащитного покрытия, обладая огнестойкостью до 1350 °С, придает покрытию требуемую жаростойкость. Кроме того, вермикулит обеспечит покрытию высокую эластичность, так как он обладает упругой деформацией. Вермикулит химически инертен к действию щелочей и кислот, что повысит эксплуатационные свойства покрытия.

В качестве отвердителя фосфатного вяжущего для введения MgO, обеспечивающего быстроту твердения и атмосферостойкость, использовался молотый вторичный периклазохромитовый огнеупор, отслуживший определенный срок во вращающихся известковых и цементных печах и в настоящее время не утилизируемый.

В многокомпонентной системе $MgO—Cr_2O_3—MgCr_2O_4—NH_4H_2PO_4—(NH_4)_2HPO_4—H_2O$, лежащей в основе огнезащитного покрытия, конечный продукт будет обладать вышеуказанным комплексом свойств, изученных с помощью известных приемов, нашедших применение в физической химии.

На первом этапе работ исследование велось в направлении разработки состава. Для этих целей был проведен термодинамический прогноз возможного взаимодействия между вышеназванными компонентами в процессе нагревания этой многокомпонентной смеси.

Методами рентгенофазового, термогравиметрического, микроскопического анализов установлено, что при взаимодействии сырьевых компонентов в нормальных условиях происходит формирование струвита. При воздействии термических нагрузок происходит ряд процессов, приводящих к формированию промежуточных новообразований

На основании анализа данных дериватограмм и рентгенограмм установлено, что в композиции с содержанием 40 масс. % аммофоса в диапазоне температур от 50 до 400 °С наблюдаются два эндотермических тепловых эффекта, сопровождающихся потерями массы с минимумами при 109 и 222 °С. Первый эндоэффект связан с дегидратацией и деаммонизацией струвита, о чем свидетельствуют данные рентгенограммы образца, обработанного при 170 °С. В данном температурном интервале происходит дегидратация основной массы воды за счет удаления физической и кристаллогидратной воды в струвите с переходом его в дитмарит ($NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$).

Второй эндоэффект в диапазоне 190–260 °С обусловлен дегидратацией дитмарита с удалением всей оставшейся, более прочно связанной кристаллизационной воды, а также частичной его деаммонизацией. Из анализа рентгенограммы композиции, обработанной при 280 °С, видно увеличение интенсивности дифракционных максимумов дитмарита ($d = 2,8110 \text{ \AA}$ (100 %)) по сравнению с интенсивностью дифракционных максимумов дитмарита, композиции, обработанной при 170 °С ($d = 2,8031 \text{ \AA}$).

Таким образом, по данным рентгенофазового, термогравиметрического анализов можно утверждать, что в исследуемом составе до 350–400 °С вся вода переходит в газовую фазу, а оставшаяся часть аммиака ступенчато удаляется. Поликонденсация фосфатов магния-аммония протекает ступенчато, с образованием и последующим разложением нескольких промежуточных продуктов до 500 °С.

Тепловой эффект, наблюдаемый в диапазоне температур 600–700 °С, является экзотермическим. Он отвечает процессу кристаллизации аморфной фазы. Максимум экзоэффекта для композиции с содержанием аммофоса 40 масс. % наблюдается при температуре 663 °С. В данном температурном диапазоне происходит полимеризация с образованием дифосфата магния $Mg_2P_2O_7$ ($d=3,0054 \text{ \AA}$). Это подтверждается рентгенографическими данными композиции после ее термообработки при 680 °С.

При температуре диапазоне 920 °С зафиксирована кристаллическая фаза ортофосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$ ($d = 3,4422 \text{ \AA}$) и остаточное количество кристаллической фазы дифосфата магния $Mg_2P_2O_7$ ($d = 3,0001 \text{ \AA}$). То есть конечным продуктом, который образуется при

температуре 1060 °С после 150 минут воздействия температурной нагрузки, будет ортофосфат магния $Mg_3(PO_4)_2$.

Вторым этапом для достижения поставленной цели работы явилось построение исследовательской статистической теории, позволяющей с единых позиций с использованием теории фракталов характеризовать физико-технические свойства разрабатываемого композиционного огнезащитного материала. Так, теория фракталов позволила установить зависимость «состав-свойства» огнезащитного покрытия, разработать математические модели изменения свойств покрытия и рассчитать их величины (в рамках описания свойств фрактального кластера), исследовать модель кластерной структуры разрабатываемого огнезащитного покрытия, определить ее фрактальную размерность полученного кластера.

Разработан состав, оригинальность его защищена патентом на изобретение № 19113 «Огнезащитный состав для стальных строительных конструкций». Приготовление состава осуществлялось с использованием преимущественно отечественных компонентов.

Разработанный состав огнезащитного покрытия содержит: молотый аммофос, молотый периклазохромитовый огнеупор, борную кислоты и вспученный вермикулит

Изучены его свойства, которые с $B/T = 0,2$ обеспечивают:

- адгезию – 1,1 Мпа;
- предел прочности на сжатие – 22,5 Мпа;
- пористость – 13,7 масс. %;
- подвижность – Пк2;
- сроки твердения – 2 суток.

Защитное покрытие характеризуется высокой технологичностью: приобретение требуемой консистенции, нанесение его различными способами (пневматической, кистью и т.д.), что открывает перспективу его широкого использования.

Проведены испытания по определению огнезащитной эффективности штукатурного огнезащитного состава по металлу (двух толщин 25 и 30 мм) в соответствии с СТБ 11.03.02 (Протоколы от 26.12.2019 № 04-52/1679П и от 26.12.2019 № 04-52/1680П НИИ ПБ и ЧС МЧС Беларуси). Заключение: экспериментальные штукатурные огнезащитные составы по металлу, нанесенные со средней толщиной сухого слоя 25 и 30 мм с двух сторон, в соответствии с СТБ 11.03.02 обеспечивают 1 группу (не менее 150 минут) огнезащитной эффективности.

Опытные образцы сухой строительной смеси для огнеупорного покрытия по стальным строительным конструкциям приготовлены в УО «БГТУ» и апробированы в условиях ЗАО «Стройэлектросфера».

Разработана технологическая схема (рисунок 1).

Технологический процесс производства сухих жаростойких защитных покрытий холодного отверждения состоит из следующих основных стадий:

- доставка сырьевых материалов и хранение на складе;
- дробление вторичных огнеупорных изделий;
- раздельный помол фосфатного связующего и периклазохромитового огнеупора с последующей их сепарацией с целью отделения нужных фракций;
- дозировка компонентов и смешение сухой смеси;
- упаковка и транспортирование готовой смеси на склад.

Разработана технология нанесения защитных жаростойких покрытий, изложенная в специальном приложении, на каждую партию материала.

Технологический процесс производства сухих жаростойких защитных покрытий холодного отверждения состоит из следующих основных стадий:

- доставка сырьевых материалов и хранение на складе;
- дробление вторичных огнеупорных изделий;

раздельный помол фосфатного связующего и периклазохромитового огнеупора с последующей их сепарацией с целью отделения нужных фракций;
дозировка компонентов и смешение сухой смеси;
упаковка и транспортирование готовой смеси на склад.
Разработана технология нанесения защитных жаростойких покрытий на каждую партию материала.

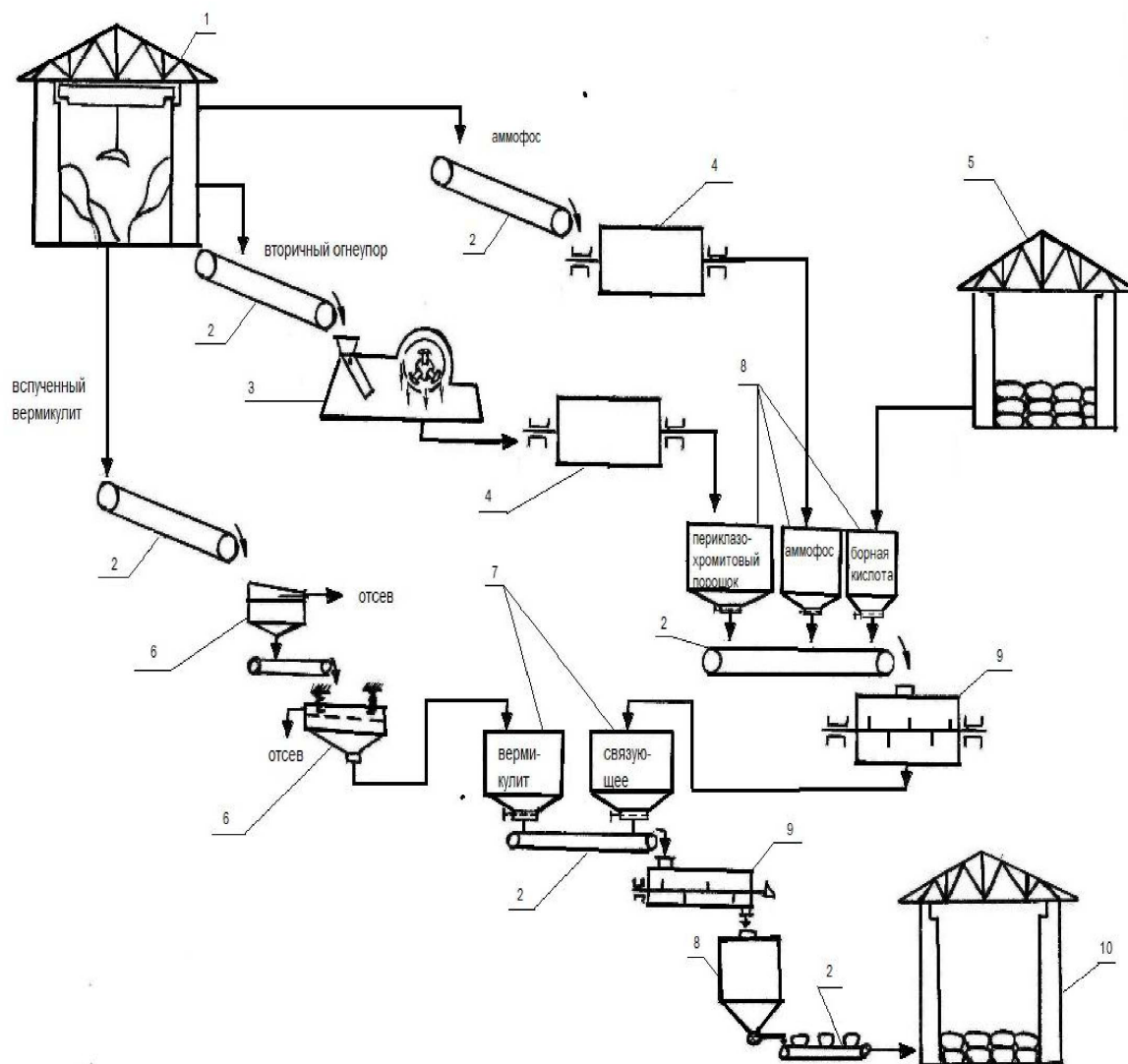


Рисунок 1 – Технологическая схема: 1 – склад с грейферным краном; 2 – ленточный конвейер; 3 – молотковая дробилка; 4 – барабанная мельница, расходный бункер; 5 – крытый склад; 6 – виброгрохот; 7 – накопительный бункер; 8 – бункер с упаковочным аппаратом; 9 – лопастной смеситель; 10 – склад готовой продукции

Как видно из приведенных данных в таблице, разработанный огнезащитный состав по совокупности технико-экономических показателей выгодно отличается от конкурентов, что обеспечит ему хорошую перспективу реализации как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

Таблица – Техничко-экономические показатели

Техничко-экономические показатели	Огнезащитное покрытие на фосфатной связке	Зарубежные аналоги на полимерной основе («Агнитерм», Феникс, Tikratermostop, CapaTherm (Caparol))	Составы на основе водорастворимого стекла (ОПВ-1, ОФП-МВ, ОПВ-180, ВПМ и др.)
Предел огнестойкости, не менее, минут (время сохранения жесткости строительных конструкций)	Не менее 150 (негорючий материал)	60 (горючий материал)	До 150 (негорючий материал)
Толщина покрытия, см	До 5	5–6 слоев (0,025 мм каждый)	До 5
Условия эксплуатации	Внутри и снаружи зданий (влагостойкий состав)	Внутри и снаружи помещений (влагостойкие составы)	Внутри помещений (невлагостойкие составы)
Срок эксплуатации, лет	Более 10	5–10	5–10 (только в сухих условиях)
Расход, кг/м ²	5–15	1,5	6–17
Стоимость в долларах США за 1 кг	1–2 (сухая смесь)	7,0–15	1–2 (пастообразное состояние)

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://mchs.gov.by/ministerstvo/statistika/svedeniya-o-chs/>
2. Пат. 2126776 РФ МПК 6 С04В28/26 С04В111:20, С04В38/08 Сырьевая смесь для огнезащитных теплоизоляционных плит и способ их изготовления Бржезанский В.О., Молоков В.Ф., Павшенко Ю.Н. Закрытое акционерное общество "ЭТНА". Заявка: 98112982/03, 16.07.1998. Оpubл. 27.02.1999.
3. Пат. № 2173309 РФ МПК 7 С04В41/65 С04В111:28, С09D1/06 Штукатурный состав для огнезащиты строительных стальных конструкций Рубинов М.М., Шейнин Е.И., Китайкин В.Д. ООО "КРОЗ" Заявка: 2000132043/03, 21.12.2000. Оpubл. 10.09.2001.
4. Рекомендации по применению огнестойких покрытий для металлических конструкций, ЦНИИСК им. Кучеренко Госстроя СССР. – Москва, СТРОЙИЗДАТ, 1984.
5. Q.Yang, B.Zhu and X.Wu. Characteristic and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete // Materials and Structures. Vol. 33. May 2000, pp 229-234.

