



УДК 564.48.01

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОНТОНОВ ДЛЯ РЕЗЕРВУАРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРИКЛАДНЫХ СВОЙСТВ

IMPROVEMENT OF POLYURETHANE FOAM PONTOONS FOR TANKS AND THE RESEARCH OF THEIR APPLIED PROPERTIES

Аташов Ажинияз Шаниязович

старший преподаватель кафедры «Экология и почвоведение»,
Каракалпакский государственный университета им. Бердак

Есимбетов Адилбай Тлепович

кандидат биологических наук,
доцент кафедры «Экология и почвоведение»,
Каракалпакский государственный университета им. Бердак

Аметов Якуб Идрисович

кандидат биологических наук,
доцент, заведующий кафедры «Экология и почвоведение»,
Каракалпакский государственный университета им. Бердак
id.yug2016@gmail.com

Аннотация. Разработаны новые огнестойкие полимерные композиции на основе твердых отходов химических предприятий нашей республики, такие как, ОАО «Максам-Аммофос», ОАО «Максам-Чирчик» были введены в состав образцов аксессуаров и комплектующих из плакированных материалов, а также в пенополиуретановые понтоны. Как показали исследования изменение горючести и молекулярной массы полимерных композиции происходит симбатно.

Ключевые слова: понтон, нефтепродукт, улавливание, испарение, загрязнение, потери, ущерб, плавающие крыши, резервуар, парк.

Atashov Azhiniyaz Shaniyazovich

Senior teacher of Ecology
and Soil Science department,
Karakalpak state university of Berdak

Esimbetov Adilbay Tlepovich

Candidate of Biology,
Associate Professor of Ecology
and Soil Science department,
Karakalpak state university of Berdak

Ametov Yaqub Idrisovich

Candidate of Biology,
Associate Professor, Manager of Ecology
and Soil Science department,
Karakalpak state university of Berdak
id.yug2016@gmail.com

Annotation. New fire-resistant polymer compositions based on solid wastes of chemical enterprises of our republic have been developed, such as OJSC «Maxam-Ammophos», OJSC «Maxam-Chirchik» were introduced into samples of accessories, and components made of clad materials and polyurethane foam pontoons. As studies have shown, the change in the combustibility and the molecular weight of the polymer composition occurs simbatnally.

Keywords: pontoon, oil product, capture, evaporation, pollution, losses, damage, floating cracks, reservoir, park.

Первые плавающие покрытия (ПП) РВС были собраны в 1927 г. в США И.Виггинсом. С середины 40-х гг. XX века началось широкое применение в США [1].

Эффективность понтонов, как средства сокращения потерь, достигает 90 %. При одинаковой степени герметичности затвора и при одинаковом температурном режиме и испаряемости нефтепродукта, в резервуаре с понтоном потери от испарения меньше, чем в резервуаре с плавающей крышей.

Из приведенных в литературе технических показателей резервуаров типа РВС с металлическими понтонами видно, что расход металла в указанных конструкциях заметно возрастает [2]. Так для резервуара вместимостью 5000 м³ с понтоном расход металла увеличивается на 22 %. Возможно использовать облегченные конструкции понтонов путем применения неметаллических материалов [3].

Как показала отечественная и зарубежная практика промышленного производства и эксплуатации понтонов из пенополиуретана (ППУ), этот материал обладает удачным сочетанием механических, технологических и других свойств. Сравнивая характеристики понтонов из ППУ, с понтонами из других неметаллических материалов, можно выделить простоту обслуживания, ремонта и достаточно надежную герметизацию. В настоящее время имеется тенденция к увеличению использования понтонов из алюминия в резервуарах типа РВС. Как показала практика промышленного производства и эксплуатации понтонов из алюминия, этот тип плавающего покрытия обладает лучшими характеристиками по сравнению со стальными и пенополиуретановыми понтонами.

Однако, процесс эксплуатации металлических понтонов показал возможность заклинивания, перекосов, что, в свою очередь, приводит к крупным авариям (падению понтонов на откачиваемый продукт с возникновением теплового эффекта, приводящего к пожарам и взрывам). Поэтому актуальными являются вопросы дальнейшего совершенствования конструкции понтонов для применения в жарких климатических условиях нашего региона.

В настоящее время стало известно много композиций, повышающих прочность, огнестойкость и практически не меняющих конструктивные свойства материалов. Однако они представляют собой низко-



молекулярные соединения, которым свойственны такие недостатки, как склонность к миграции и выпотеванию из защищаемого материала, экстракция водой, низкая совместимость с полимером и другие, устранение которых возможно только применением огнезащитных составов полимерной природы.

Фосфорсодержащие композиции относят к основным или первичным замедлителям горения и многие из них являются антипиренами общего назначения. Кроме того, для снижения горючести полимерных материалов целесообразно применение смеси антипиренов. Огнезащитные составы обычно содержат основные замедлители горения и синергисты – вещества, усиливающие их действие (галогены, металлы и их оксиды).

В настоящем разделе приведены результаты исследования огнезащитных и модифицирующих свойств разработанных нами огнестойких полимерных композиции, свойства и механизма действия синтезированных полимерных композиции на основе пенополиуретана (ППУ).

Действие фосфорсодержащих антипиренов проявляется в твердой фазе (в зоне пиролиза и поверхностной зоне), в которой они играют роль ингибиторов термоокисления и катализаторов коксования [3].

Анализ большого числа экспериментальных и теоретических данных по повышению огнестойкости полимеров [4], дает возможность приблизиться к пониманию фундаментальных аспектов этого явления.

В этом контексте нами были исследованы физико-химические свойства (температура разложения материалов) синтезированных огнестойких полимерных композиции, поскольку, зная их, можно приближенно определить степень участия этих огнегасителей в процессах, протекающих в зоне пиролиза и в поверхностной зоне горения материала. Высокая эффективность ингибирования горения достигается при правильном подборе и введении в защищаемый материал тех или иных антипиренов, их совместимостью, растворимостью, температурами плавления, разложения антипиреновых композиции, а также температурами разложения материалов.

В таблице 1 приведены некоторые свойства синтезированных огнезащитных полимерных композиции.

Таблица 1 – Некоторые свойства огнестойкой полимерной композиции

Полимерная композиция	Содержание, %.		T _{пл} , °C	Плотность, г/см ³	Молекулярная масса
	P	Галогена			
ОПК-1	8,74	14,60	155	1,399	51·10 ⁴
ОПК-2	6,80	10,01	146	1,374	44·10 ⁴
ОПК-3	8,07	20,82	178	1,309	34·10 ⁴
ОПК-4	10,01	15,17	158	1,420	30·10 ⁴

Примечание: ОПК-1 – огнестойкая полимерная композиция на основе отхода «Максам-Аммофос» и эпихлоргидрина; ОПК-2 – огнестойкая полимерная композиция на основе отхода «Максам-Аммофос» и метакрилоилхлорида; ОПК-3 – огнестойкая полимерная композиция на основе отхода «Максам-Аммофос» и эпибромгидрина; ОПК-4 – огнестойкая полимерная композиция на основе отхода «Максам-Чирчик» и метакрилоилхлорида

В результате проведенных исследований была выявлена связь физико-химических свойств полимеров с их горючестью и коксуемостью.

Процесс терморазложения модифицированных образцов пенополиуретана (МППУ) в основном протекает в конденсированной фазе, этим также объясняется низкое дымвыделение при их горении. Дальнейшее разложение МППУ сопровождается выделением инертных негорючих газов, препятствующих пламенному горению и тлению защищаемого материала. ИК-спектры поглощения коксовых остатков подтвердили данное предположение.

Изучение ИК-спектров полученных коксовых остатков показало, что все они характеризуются наличием весьма интенсивной полосы поглощения в области 1235–1275 см⁻¹, что свидетельствует о наличии в коксах связи P = O. Наблюдаются характерные полосы поглощения в областях 1020–1030 см⁻¹, соответствующие группе P-O-C. ИК-спектр кокса, образованного в результате горения модифицированных полимерным антипиреном образцов показывает сильную поглощению в области 1714 см⁻¹, характерную для карбонильной группы, отсутствующий в ИК-спектре образцов, модифицированных трикрезилфосфатом. Следовательно, полимерный антипирен ускоряет процесс карбонизации, т.е. даже образование при горении нетканых материалов, а возможность карбонизации последних низкомолекулярным антипиреном исключается.

Как показали исследования изменение горючести и молекулярной массы полимерных композиции происходит симбатно. При вычислении параметра растворимости обычно используют степень набухаемости, представляющего собой функцию энергии когезии. Наименьшие значения энергии когезии приходятся на алифатические группы, причем они еще меньше для узлов разветвления. Представляет интерес тот факт, что в ряду галогенсодержащих групп энергия когезии уменьшается при переходе от Br к Cl, что соответствует изменению горючести в этом ряду.



Так, известно, что присутствие брома в полимере более эффективно содействует уменьшению горючести, чем такое же количество хлора.

Из этих сравнений следует, что введением в защищаемый полимер галоген, азот – и фосфор-содержащих групп коксовые числа увеличиваются. Наличие в полимерах фосфора способствует структурированию и увеличению выхода кокса. Это можно объяснить образованием на поверхности материалов минеральных поверхностных слоев, что и является причиной снижения их горючести.

После идентификации основных характеристик синтезированных огнестойких полимерных композиции нами проводились исследования по совершенствованию конструкции понтонов, модификации комплекующих путем придания огне- и термостойкости, атмосферостойкости и влагостойкости.

Для этой цели разработанные новые огне-и биостойкие полимерные композиции на основе твердых отходов химических предприятий нашей республики, такие как, ОАО «Максам-Аммофос», ОАО «Максам-Чирчик» были введены в состав образцов аксессуаров и комплекующих – внешнее кольцо, уплотняющие затворы, газонепроницающие листы покрытия, дополнительное покрытие из лакированных материалов, а также пенополиуретана, которые были обработаны огнестойкими полимерными композициями различными способами такими как, прививка, сополимеризация, внутренняя и внешняя защита.

Из экспериментальных данных видно, что с повышением концентрации раствора полимерной композиции, шероховатость поверхности ППУ значительно уменьшается, что связано с тем, что макромолекулы полимерной композиции, заполняют поры, из-за совместимости систем, т.е. ППУ и полимерной композиции образуется прочная межмолекулярная (интерполимерная) структура на поверхности образца ППУ. Это создает определенные трудности для проникновения молекул бензина и химического реагента (диоксан) во внутрь ППУ. Кроме того введение огнестойкой полимерной композиции приводит к закономерному повышению температуры начала разложения модифицированных образцов ППУ, по сравнению с низкомолекулярным аналогом (трихлорид сурьмы), что связано прежде всего с полимерной природой разработанной нами композиции. При введении в состав ППУ огнестойкой полимерной композиции, макромолекулы которого выполняют функцию модификатора, из-за совместимости полимеров, происходит уплотнение в периферийных частях ППУ, где протекает внешняя защита, т.е. протекает процесс внутримолекулярной модификации композиции на основе ППУ.

Результаты показали, что увеличение времени выдержки пенополиуретановых образцов в нефтепродукте не дает заметного возрастания коэффициента налипания. Кроме того, были проведены эксперименты по определению влияния на массу налипшего нефтепродукта неоднократных погружений пенополиуретановых образцов в нефтепродукт. Исследования велись при одной и той же температуре нефтепродукта. В результате установлено отсутствие этого влияния.

Литература:

1. Ткачев О.А., Тугунов П.И. Сокращение потерь нефти при транспорте и хранении. – М. : Недра, 1988. – 118 с.
2. Рябинин В.П. Повышения остойчивости понтонов вертикальных стальных резервуаров для нефти и нефтепродуктов : автореф. ... канд. техн. Наук. – Уфа, 2009.
3. Кицис С.И., Путко А.Э. Методика расчета горения нефти в трубопроводах по значению концентрации потенциал содержащих ионов // Нефтепромысловое дело. – 2005. – № 10. – С. 52–59.
4. Дмитриев В.Г. Экологическая безопасность резервуарных парков для нефти и нефтепродуктов // Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 2004. – № 1. – С. 13–15.
5. Яковлев В.С. Хранение нефтепродуктов. Проблемы пожарной безопасности. – М. : Химия, 1997. – 230 с.
6. Александров А.А., Воробьев В.А. Исследование процессов улавливание легких фракции углеводородов // Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 2004. – № 11. – С. 3–4.

References:

1. Tkachyov O.A., Tugunov P.I. Reduction of losses of oil at transport and storage. – M. : Nedra, 1988. – 118 p.
2. Ryabinin V.P. Increases in stability of pontoons of vertical steel tanks for oil and oil products : abstract Cand. Tech. Sci. – Ufa, 2009.
3. Kitsis S.I., Putko A.E. A method of calculation of burning of oil in pipelines on value of concentration the potential of the containing ions // Oil-field business. – 2005. – № 10. – P. 52–59.
4. Dmitriyev V.G. Ecological safety of reservoir parks for oil and oil products // Transport and storage of oil products. – 2004. – № 1. – P. 13–15.
5. Yakovlev V.S. Storage of oil products. Problems of fire safety. – M. : Chemistry, 1997. – 230 p.
6. Alexandrov A.A., Vorobyov V.A. Issledovaniye of processes catching of hydrocarbons light for fraction // Transport and storage of oil products. – 2004. – № 11. – P. 3–4.