

Н.І. Коровникова, к.х.н., доцент, доцент каф., НУЦЗУ

ДОСЛІДЖЕННЯ НЕБЕЗПЕКИ САМОЗАЙМАННЯ ПІРОФОРНИХ ВІДКЛАДЕНЬ

(представлено д.т.н. Басмановим О.Є.)

Експериментально отримано дані про умови samozаймання зразків пірофорних сполук в різних середовищах. Встановлено, що інертне середовище запобігає розвитку самонагрівання зразків пірофорного відкладення.

Ключові слова: пожежна небезпека, нафтопродукти, пірофорні відкладення, samozаймання, резервуар вертикальний сталевий.

Постановка проблеми. Пожежна небезпека зберігання нафтопродуктів характеризується наявністю умов для появи і поширення пожеж. Особливо небезпечне виникнення пожеж від вибуху та тепла, які викликані samozайманням пірофорних відкладень на внутрішніх стінках обладнання резервуара. Пірофорні сполуки – горючі речовини, які в звичайних умовах при температурі навколишнього середовища та атмосферного тиску, здатні до самонагрівання в результаті хімічної взаємодії з киснем повітря [1–5].

Останнім часом було документально зафіксовано значну кількість аварійних ситуацій на резервуарах для зберігання високосірчаної нафти й сирих дистилатів світлих нафтопродуктів, причиною виникнення яких з'явилися загоряння пірофорних відкладень [2, 3, 6]. У зв'язку з цим проведення досліджень активності утворення пірофорних сполук в різних середовищах, елементного складу пірофорних відкладень, а також дослідження методів запобігання впливу останніх на пожежну безпеку обладнання для зберігання нафтопродуктів в резервуарних парках нафтобаз, нафто переробних заводів набуває особливої актуальності.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Причиною утворення пірофорних відкладень є корозія обладнання, зокрема резервуарів для зберігання нафтопродуктів [4-7]. Відомо, що понад 70% корозійних пошкоджень обладнання та комунікацій в нафтовій галузі викликається мікроорганізмами, що створюють в результаті своєї життєдіяльності агресивне по відношенню до металу середовище [5, 8, 11]. У процесі корозії утворюється велика кількість активних пірофорів, до яких відносять сульфіді і дисульфіді заліза, здатні в дрібнодисперсному стані до саморозігріву при окисненні та подальшого займання. Оскільки сульфіді знаходяться всередині обладнання в суміші з горючими й вибухонебезпечними вуглеводнями, стає очевидним, що небезпека загоряння пірофорних відкладень є одним з найбільш серйозних факторів небезпеки в обладнанні для зберігання нафтопродуктів. Значний внесок у дослідження проблеми пірофорних відкладень в різних видах обладнання та вивчення їхніх властивостей внесли такі відомі вчені як Бард В.Л., Бояров А.Н., Потапов С.С., Н.К. Ляпіна.

Для утворення активних пірофорних сполук досить невеликого періоду часу впливу сірководню на залізо або його оксиди. Так, дані авто-

рів [7] свідчать про те, що в резервуарі з вуглецевої сталі марки "сталь 3" розміром 3000 м³ з сірчистої нафтою після 1464 годин витримки в газовій фазі без використання азоту швидкість корозії становила 1,22-3,18 мм / рік. На ребрах жорсткості на їх виступах і гострих кутах були нарости пірофорних відкладень сульфідів заліза, довжина яких сягала 15 мм. В роботі [12] показано, що реагент, який містить в своєму складі пероксид водню (окислювач) і поверхнево-активну речовину на основі трисилоксанів (диспергатор), ефективно нейтралізує активність пірофорів у відкладеннях унаслідок здатності пероксиду водню окисляти пірофори у водному середовищі, а також диспергує відкладення трисилоксанами, що полегшує доступ окислювача до внутрішніх шарів відкладень. Встановлено, що проведення промивки внутрішньої поверхні резервуара для зберігання високо сірчаних нафтопродуктів технічною водою з додаванням реагенту на основі окислювача і диспергатора дозволяє повністю запобігти саморозігрів і загоряння пірофорних відкладень і тим самим звести до мінімуму ризик виникнення пожежної ситуації [8].

Залежно від складу й місця утворення пірофорна активність відкладень (здатність до самозаймання) буває різною. Найбільшу активність мають пірофорні відкладення, що утворюються під впливом сирих дистилатів світлих нафтопродуктів, що містять елементарну сірку і сірководень [5]. Пориста структура пірофорних відкладень і домішки органічних речовин сприяють їх бурхливому окисленню. Особливу небезпеку становлять пірофорні відкладення, насичені важкими нафтопродуктами та мастиками, так як останні самі можуть розігріватися, сприяючи самозаймання пірофорних відкладень. Свіжі відкладення сірчистого заліза, що не окислюються, при взаємодії з киснем повітря здатні до сильного розігрівання і можуть бути джерелом вибуху і пожежі [5, 9-11].

Літературні данні [2-4, 6-9, 12] свідчать, що на цей час проблематичним є дослідження механізмів формування та елементного складу, активності пірофорних відкладень в різних умовах і середовищах під час зберігання нафтопродуктів в обладнанні.

Постановка завдання та його вирішення. Мета даної роботи полягає в дослідженні впливу середовища на активність зразків пірофорних відкладень. Для дослідження поставленої мети вирішувалася задача отримання експериментальних даних щодо впливу середовища на саморозігрівання та самозаймання зразків пірофорних відкладень. В роботі наводяться експериментальні результати, які продовжують дослідження [13].

Як об'єкти дослідження використані зразки пірофорних відкладень з резервуара РВС-2000, в яких зберігаються сирі дистилати світлих нафтопродуктів Кременчуцького нафтопереробного заводу. Проби зразків відбирали зішкрібом відкладень з внутрішньої поверхні даху та стінок резервуара вище рівня знаходження світлих нафтопродуктів, відкривши світловий люк пробовідбірником, виготовленим із іскробезпечного матеріалу способом, описаним в [13]. В роботі використовували зразки товщиною 2 мм і 5 мм. Дослідження проводили в ізотермічних умовах. Для характеристики небезпеки самозаймання зразків пірофорних відкладень досліджено їхню поведінку при нагріванні в різних умовах. Процеси, що виникають на поверхні та в

об'ємі пірофорних сполук вивчали на спеціальній установці [13, 14]. Зразки пірофорних відкладень випробовувалися в атмосфері повітря та азоту.

Дослідження зміни температури зразків пірофорних відкладень в часі при термостатуванні в атмосфері повітря дозволили виділити три періоди. Так, при температурах нижче 170°C у зразку не відбувається процесів, що призводять до саморозігріву. В інтервалі температур від 170°C до 200°C температура в об'ємі зразка починала підвищуватися в результаті екзотермічних процесів, швидкість яких недостатня для розвитку процесу самозаймання. З часом в результаті витрачання активної речовини пірофорних сполук швидкість тепловиділення поступово знижувалася до швидкості, що була при температурі термостатування. Масова швидкість розкладання пірофорних відкладень зі зміною товщини зразків змінюється слабо, зі збільшенням температури середовища зростає лінійно та може бути апроксимована рівнянням виду [15, 16]

$$V = 4,2h(t - 108), \quad (1)$$

Дослідження самозаймання зразків пірофорних відкладень в інертному середовищі – в атмосфері азоту та в середовищі повітря проводили при температурі термостатування 230°C . Результати дослідження показані рис. 1. Отримані експериментальні данні (рис. 1) свідчать про саморозігрів зразків пірофорних сполук, що знаходяться в реакційній посудині при температурі 230°C (ділянка I, атмосфері повітря).

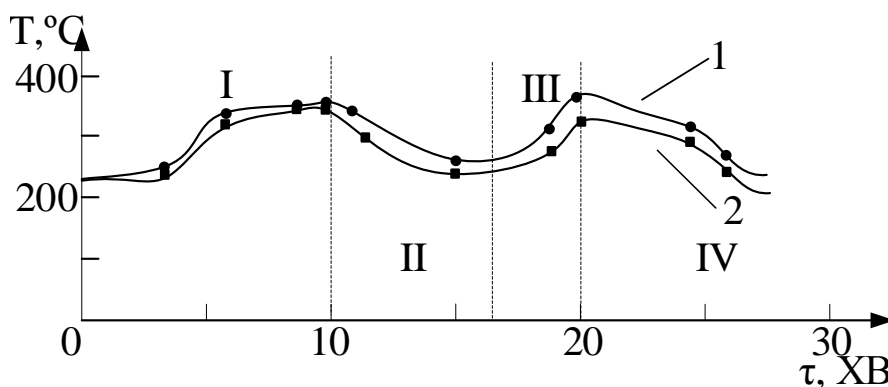


Рис. 1. Активність зразків пірофорного відкладення в залежності від складу середовища: 1 – центр, 2 – поверхня зразка; в середовищі повітря – I, III – та азоту – II, IV

Протягом 10 хвилин температура в центрі зразка досягла 360°C , на поверхні – 350°C . При заміні повітря на газоподібний азот температура на поверхні та в центрі зразка починає знижуватися (ділянка II). Наступні заміни атмосфери на повітряну та потім на азотну приводили, відповідно, до прояву і загасання процесів саморозігрівання пірофорного зразка (ділянки III, IV). Перехід самонагрівання в самозаймання зразків пірофорних сполук відбувається при температурі 240°C . Фізико-хімічні процеси в зразках пірофорних відкладень, що супроводжуються втратою маси, починаються при температурі вище 180°C .

Отримані результати свідчать, що інертне середовище запобігає

розвитку і обриває процес самонагрівання зразків пірофорного відкладення, призводить до припинення полум'яного горіння і охолодженню зразка пірофорного відкладення резервуара. Отже, безпека при експлуатації вертикальних сталевих резервуарів визначається властивостями металу та пірофорних відкладень, що утворюються в результаті корозії в середині обладнання резервуарів [17].

Висновки. Безпека при експлуатації вертикальних сталевих резервуарів визначається властивостями металу та пірофорних відкладень. Перехід самонагрівання в самозаймання зразків пірофорних сполук відбувається при температурі 240°C. Інертне середовище запобігає розвитку і обриває процес самонагрівання зразків пірофорного відкладення, призводить до припинення полум'яного горіння і охолодженню зразків пірофорних сполук резервуара.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бард В.Л., Кузин А.В. Предупреждение аварий в нефтеперерабатывающих и нефтехимических производствах / В.Л. Бард, А.В. Кузин. – М.: Химия, 1984. – 248 с.
2. Азовцев А.Г. Образование пиррофорных отложений на внутренней поверхности оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов как возможность возникновения чрезвычайных ситуаций / А.Г. Азовцев, А.Х. Салихова, С.А. Сырбу // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2016. – Т.19, № 2. – С. 53–55.
3. Крикунов А.А. Об обеспечении пожарной и экологической безопасности резервуарных парков с сернистой нефтью / А.А. Крикунов, А.Б. Ленский, И.Р. Бегишев // Технические газы. – 2012. – № 1. – С. 62–67.
4. Бейлин Ю.А. Коррозионные пиррофорные отложения как промоторы самовозгорания резервуаров с сернистой нефтью / Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Бегишев И.Р. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2007. – Т. 43. – С. 290–295.
5. Lyapina N.K. Organic sulfur compounds in petroleum of the Arkhangel'sko-Tanaiskoe field / N.K. Lyapina, G.N. Marchenko, M.A. Parfenova // Petroleum Chemistry. – 2010. – V. 50. – № 1. – P. 31–41.
6. Pokhmurska M. V. Protective properties of epoxide coatings, modified by aromatic petroleum resins / M. V., Pokhmurska J. M Zin, T. Hume-netski // Bull. Electrochem. – 1994. – V. 7. – N 4. – P. 158–160.
7. Przybylinski J. Iron Sulfide Scale Deposit Formation and Prevention under Anaerobic Conditions Typically Found in the Oil Field / J. Przybylinski // The materials of International Symposium on Oilfield Chemistry, 13–16 February, Houston, Texas, – 2001. – P. 96–98.
8. Пат. 2252639 Российская Федерация, МПК⁷ С 23 F 15/00, С 01 G 49/12. Способ предотвращения образования пиррофорных отложений из серосодержащих нефтепродуктов / Л.А. Нисельсон, Ю.А. Бейлин; Патентообладатель Л.А. Нисельсон. – № 2004121829/15; заявл. 19.07.2004, опубл. 10.06.2005.
9. Boris A. Vapor Corrosion Inhibitors for Top-of-the Line Corrosion / A. Boris, M. Shen, A. Furman // Materials performance. NACE

International. –2013. – V. 52. – N. 8. – P. 56–60.

10. Кузнецова С.А., Волков В.Н. Оценка аварийности резервуаров (парков) для хранения нефти и нефтепродуктов // Энергосбережение и энергоэффективность: Материалы VII Международной выставки-конгресса. – Томск, 2004. – С. 25–27.

11. Beilin Y.A. Corrosion pyrophoric deposits as promoters of self-ignition of storage tanks with sour crude oil / Y.A. Beilin, L.A. Nisel'son, I.R. Begishev // Protection of Metals. – 2007. – V. 43. – № 3. – P. 269–274.

12. Денисов Р.С. Основы технологии предотвращения возгорания пирофорных отложений / Р.С. Денисов, А.Б. Лаптев, Д.Е. Бугай // Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа: материалы нефтегазового форума. – Уфа. – 2012. – С. 392–393.

13. Коровникова Н. І. Пожежна небезпека резервуарів нафтобази в умовах утворення пірофорних сполук / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник, Ф.М. Єфімкін // Проблеми пожежної безпеки. – Харьков: НУГЗУ. – 2015. – Вып. 38. – С. 91–95. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol38/korovnikova.pdf>.

14. Инструкция по борьбе с пирофорными соединениями при эксплуатации и ремонте нефтезаводского оборудования. – Миннефтехимпром СССР. – 1974.

15. Бояров А.Н., Карамышев В.Г. Исследование поведения пирофорных отложений при их нагревании в различных условиях / А.Н. Бояров, В.Г. Карамышев // НТЖ «Интервал». – Самара. – 2008. – № 9. – С. 37–41.

16. Коровникова Н.І., Бурдаш А.Ю., Олійник В.В. Дослідження складу пірофорних відкладень резервуару Якимівської нафтобази ВАТ «Запоріжнафтопродукт» / Н.І. Коровникова, А.Ю. Бурдаш, В.В. Олійник // Проблеми пожежної безпеки. – Харьков: НУГЗУ. – 2014. – Вып. 36. – С. 107–112. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol36/korovnikova.pdf>.

17. Sonidah M. Pyrophoric Materials Lead To Catastrophic Failures In The Petrochemical Industry / M. Sonidah, A. Babakr //NACE International. Corrosion 2007, 11–15 March, Nashville. P. 10–18.

Отримано редколегією 10.03.2018

Коровникова Н.И.

Исследование опасности самовозгорания пирофорных отложений

Экспериментально получены данные об условиях самовозгорания образцов пирофорных соединений в различных средах. Установлено, что инертную среду предотвращает развитие самонагрева образцов пирофорного отложения.

Ключевые слова: пожарная опасность, нефтепродукты, пирофорные отложения, самовозгорание, резервуар вертикальный стальной.

N. Korovnikova

Investigation of the danger of self-combustion of pyrophoric deposits

Experimental data were obtained on the conditions for spontaneous combustion of pyrophoric sediment samples in various media. It has been established that an inert medium prevents the development of self-heating of pyrophoric sediment samples.

Keywords: fire danger, petroleum products, pyrophoric deposits, self-priming, vertical steel tank.