

На правах рукописи



Азовцев Александр Григорьевич

**ЗАЩИТА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ПРЯМОГОННОГО
БЕНЗИНА И ТОПОЧНОГО МАЗУТА В УСЛОВИЯХ
СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ**

2.6.18. Охрана труда, пожарная и промышленная безопасность

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Иваново – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановская пожарно-спасательная академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий».

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Сырбу Светлана Александровна

Официальные оппоненты **Назаров Владимир Петрович**
доктор технических наук, профессор,
Академия ГПС МЧС России,
кафедра пожарной безопасности технологических
процессов, профессор

Хафизов Ильдар Фанилевич,
доктор технических наук, доцент,
Уфимский государственный нефтяной технический
университет, кафедра «Пожарная и промышленная
безопасность», профессор

Ведущая организация Уральский институт ГПС МЧС России

Защита состоится 22 сентября 2022 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 04.2.005.01 на базе Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России по адресу: 153040 г. Иваново, пр. Строителей, 33, ауд. 1101.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России: <https://www.edufire37.ru/>.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
04.2.005.01,
кандидат технических наук, доцент

Колбашов Михаил Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Высокая сернистость и обводненность добываемой нефти усиливает агрессивность сред, в которых работает технологическое оборудование, что приводит к его коррозии. Следует отметить, что полностью избавиться от серосодержащих соединений не удастся и в процессе нефтепереработки. Повреждение резервуаров от коррозии является самой частой причиной возникновения отказа технологического оборудования, которая приводит к остановке технологического процесса, экономическому ущербу, авариям с экологическими и иными последствиями. Сероводородная коррозия металла резервуаров с сернистой нефтью и продуктами ее переработки имеет и взрывопожароопасные последствия. На внутренней поверхности резервуаров могут образоваться пиррофорные соединения полисульфидов железа, способные в присутствии кислорода воздуха самонагреваться и самовоспламеняться с последующим воспламенением паровоздушной смеси паров нефтепродуктов и атмосферного кислорода.

Следует отметить, что среди нефтепродуктов наибольшее содержание соединений серы, способных образовывать пиррофорные отложения, имеется у прямогонного бензина и топочного мазута.

К способам защиты оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов от негативного воздействия сероводородной коррозии и образования пиррофорных отложений относятся: использование коррозионностойких материалов, гальванические покрытия конструкционной стали, добавление в продукт ингибиторов коррозии, обработка поверхности резервуаров полимерными покрытиями. Недостатком первых двух способов решения проблемы является высокая стоимость. При добавлении в нефтепродукты ингибиторов коррозии возникает проблема извлечения указанных ингибиторов или продуктов их взаимодействия с серосодержащими соединениями из сырья перед его переработкой и реализацией. Также не до конца изучено влияние ингибиторов коррозии на качество конечного продукта.

Применение полимерных защитных покрытий на сегодняшний день имеет низкую эффективность, но относится к более простому способу защиты и является более выгодным с экономической точки зрения. Низкая эффективность обработки поверхностей указанными материалами связана с их слабой адгезией к металлу и возможностью растворения в агрессивных средах, что приводит к необходимости многослойных нанесений, а иногда и к росту скорости коррозии на локальных участках повреждения оборудования под защитным покрытием.

Таким образом, разработка способов защиты оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов от пиррофорных отложений, а также определение условий его безопасной эксплуатации в случае их образования не теряют своей актуальности в настоящее время.

Степень разработанности темы исследования

Исследование связано с определением параметров нагрева пиррофорных отложений, теплопереносом в толщине пиррофорных отложений и защите от их самовозгорания. Исследованиями в области теплопереноса занимались многие отечественные и зарубежные специалисты, а именно в области теплопроводности: Лыков А.В., Федосов С.В., Рудобашта С.П. и др. Исследованиями механизма образования, процессов самовозгорания, способов защиты от самовозгорания пиррофорных отложений и других материалов занимались следующие ученые: Реформаторская И.И., Бегишев И.Р., Шишканов Б.А., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Бейлин Ю.А., Назаров В.П., Бояров А.Н., Андросов А.С., Хафизов И.Ф., Хафизов Ф.Ш., Салихов И.К., Петров А.П., Денисов Р.С.; в области исследования сероводородной коррозии и защиты от нее: Гоник А.А., Сакаева Н.С., Варнек В.А., Бахтиярова Г.А., Саакян Л.С., Ефремов А.П., Ануфренко В.Ф., Соболев Е.А.,

Серебряков А.Н., Мотузов И.С., Золотовский Б.П. и др., а также зарубежные исследователи: W. Sun, L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, M.G. Zhang, Z. Dou, L. Liu, J.C. Jiang и др.

Целью исследования является разработка способов защиты резервуаров вертикальных стальных для хранения прямогонного бензина и топочного мазута от образования пирофорных отложений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать процесс нагревания и теплопереноса в пирофорных отложениях при их окислении;
- разработать математическую модель нагрева слоя пирофорных отложений при окислении, которая позволит рассмотреть тепловые процессы, протекающие в пирофорных отложениях при их окислении кислородом воздуха до момента самовоспламенения, и определить безопасные режимы эксплуатации резервуаров вертикальных стальных;
- определить скорость образования пирофорных соединений на поверхности образцов стали марки «Сталь 3» в паровоздушной среде прямогонного бензина и топочного мазута при различных концентрациях сероводорода;
- разработать покрытия, способные защитить оборудование для хранения прямогонного бензина и топочного мазута от образования пирофорных отложений;
- оценить адгезионные и защитные свойства разработанных покрытий к действию сероводородной коррозии.

Научная новизна исследования. В диссертационной работе впервые:

- получены экспериментальные данные о процессах нагрева пирофорных отложений с различной толщиной слоев на поверхности образцов стали марки «Сталь 3»;
- с использованием метода численного моделирования разработана математическая модель нагрева слоя пирофорных отложений при их окислении, позволяющая рассчитывать температуру в слое пирофорных отложений с течением времени, а также определять время достижения температуры самовозгорания при заданной толщине пирофорных отложений;
- установлены экспериментальные зависимости скорости образования пирофорных соединений на поверхности образцов стали марки «Сталь 3» в паровоздушной среде прямогонного бензина и топочного мазута от времени экспонирования при различных концентрациях сероводорода;
- разработаны композитные покрытия для защиты внутренней поверхности резервуаров вертикальных стальных для хранения бензина прямогонного и топочного мазута от образования пирофорных отложений, исследованы их адгезионная способность и стойкость к сероводородной коррозии.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке математической модели нагрева слоя пирофорных отложений при окислении, а также в получении данных по зависимостям скорости сероводородной коррозии образцов стали марки «Сталь 3» в паровоздушной среде прямогонного бензина и топочного мазута от времени их экспонирования при концентрациях сероводорода до 2 % об., которые могут быть использованы в качестве справочных данных для учебных и научных целей при подготовке курсантов, студентов, адъюнктов и аспирантов, изучающих пожарную безопасность технологических процессов, а также данных для апробации разработанной математической модели.

Практическая значимость работы заключается в формировании условий и сведений о скорости образования пирофорных отложений на внутренней поверхности резервуаров вертикальных стальных для хранения прямогонного бензина и топочного мазута, что позволит в дальнейшем создать способы и методы управления технологическим процессом хранения указанных нефтепродуктов, позволяющие контролировать его безопасность, прогнозировать возможные техногенные опасности, риски возникновения

чрезвычайных ситуаций от самовозгорания пирофорных отложений, их динамику и последствия от них.

Разработанные композитные покрытия и математическая модель нагрева пирофорных отложений при окислении могут быть рекомендованы к использованию на предприятиях нефтяной промышленности: покрытия – для защиты внутренней поверхности резервуаров вертикальных стальных для хранения прямогонного бензина и топочного мазута от образования пирофорных отложений, математическая модель – для определения безопасных режимов эксплуатации указанных резервуаров, а также сроков их очистки.

Область исследования. Работа выполнена в соответствии с пп. 2 и 6 паспорта специальности 2.6.18 – Охрана труда, пожарная и промышленная безопасность (технические науки).

Методология и методы исследования. Работа проводилась на основе комплексного подхода к решению задач, поставленных в диссертации, заключавшегося в экспериментальном и математическом моделировании нагрева пирофорных отложений, определении скорости коррозии металла. Для обоснования полученных результатов исследования автором были использованы научные труды отечественных и зарубежных исследователей в области теплопереноса; механизма образования, процессов самовозгорания, способов защиты от самовозгорания пирофорных отложений и других материалов; в области исследования сероводородной коррозии и защиты от нее.

Для проведения исследований были использованы такие методы, как гравиметрический, термогравиметрический, метод дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, проведена математическая обработка результатов экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные о нагреве пирофорных отложений, полученных в паровоздушной среде прямогонного бензина и топочного мазута;
2. Математическая модель нагрева пирофорных отложений при их окислении;
3. Экспериментальные зависимости скорости образования пирофорных отложений на поверхности металлических образцов стали марки «Сталь 3» в паровоздушной среде прямогонного бензина при концентрации сероводорода до 0,5 об. %;
4. Составы защитных покрытий для резервуаров вертикальных стальных для хранения прямогонного бензина и топочного мазута М-100 от образования пирофорных отложений.

Степень достоверности полученных результатов и выводов обеспечена надежностью работы научного оборудования, которая проверялась по результатам калибровок; воспроизводимостью результатов экспериментов; репрезентативностью выборки; анализом полученных данных с использованием методов статистической обработки; сходимостью ряда полученных экспериментальных данных с имеющимися в литературе; публикацией основного экспериментального материала и обсуждения полученных результатов исследования в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий и научных конференциях международного и всероссийского уровня.

Достоверность результатов исследования подтверждена актом внедрения в деятельность АО «Белкамнефть», учебный процесс Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России.

Апробация результатов исследования. Результаты работы докладывались и обсуждались на X Международной научно-практической конференции, посвященной 25-летию МЧС России «Пожарная и аварийная безопасность» (Иваново, ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2015 г.), X Международной научно-практической конференции молодых ученых (студентов), слушателей магистратуры и адъюнктов (аспирантов) «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и

перспективы» (Минск, Командно-инженерный институт МЧС Беларусь, 2016 г.), VII Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию со Дня образования учебного заведения и Году пожарной охраны России «Надежность и долговечность машин и механизмов» (Иваново, ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2016 г.), VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Пожарная безопасность: проблемы и перспективы» (Воронеж, ФГБОУ ВО Воронежский институт ГПС МЧС России, 2016 г.), VI Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2017» (Москва, ФГБОУ ВО Академия ГПС МЧС России, 2017 г.), Международной научно-практической конференция «Современные пожаробезопасные материалы и технологии» (Иваново, ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2017, 2018 гг.), Международной научно-практической конференции «Строительство и архитектура: теория и практика инновационного развития» (САТРИД-2020-part II) (г. Ростов-на-Дону, 2020 г).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 14 печатных работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК РФ. Получены патент на изобретение и свидетельство на программу для электронных вычислительных машин.

Структура и объём работы. Работа состоит из введения, трех глав, заключения (итогов работы), списка использованных источников (135 наименований). Работа содержит 149 страниц машинописного текста, 46 рисунков, 29 таблиц.

Благодарность. Автор выражает благодарность лауреату премии Правительства РФ в области науки и техники, заслуженному деятелю науки РФ, академику РААСН, профессору, доктору технических наук Федосову Сергею Викторовичу (Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет) за ценные замечания при проведении исследований и обсуждении результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы ее цели и задачи; отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методы исследования, а также представлены положения, выносимые на защиту со степенью достоверности полученных результатов, и сведения об апробации выполненной работы.

В первой главе «**Анализ исследований в области образования пирофорных отложений и их самовозгорания в нефтегазовой отрасли**» проведен анализ данных литературы по исследованиям в области образования пирофорных отложений и их самовозгорания. Причиной образования пирофорных отложений является реакция взаимодействия сероводорода и других сернистых соединений с железом и его оксидами на стенках резервуаров вертикальных стальных (РВС). Выяснено, что образование продуктов реакции на поверхности стенки резервуара также носит автокаталитический характер, тем самым увеличивается скорость коррозии и рост толщины продуктов коррозии, а соответственно, и пирофорных отложений. Несмотря на то, что пирофорностью обладают в основном сульфиды и полисульфиды железа, сами пирофорные отложения являются химически неоднородными. Они содержат в своем составе также элементарную серу, оксиды железа.

В результате расследования пожаров от самовозгорания пирофорных отложений было выяснено, что большая часть таких пожаров происходит в весенние и осенние периоды. Это связано с проведением регламентных работ на РВС, продолжительным нахождением их в опорожненном состоянии, дополнительным нагревом от солнечных лучей.

Исследования механизма самовозгорания пирофорных отложений позволили выявить, что на их самовозгорание помимо концентрации кислорода влияет и толщина слоя, которая зависит от скорости коррозии.

Полученный в ходе многолетних исследований опыт в настоящее время целесообразно использовать при создании основ прогнозирования процесса самонагрева пиррофорных отложений в РВС для хранения прямогонного бензина и топочного мазута и защиту от их образования.

Во второй главе «Методика и техника эксперимента» приведено описание методов и методик проведения экспериментов, изложены результаты проверки работоспособности и надежности экспериментальных установок, способы подготовки используемых в работе реагентов. Описана экспериментальная установка, моделирующая условия образования пиррофорных отложений в паровоздушном пространстве внутри РВС, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1.

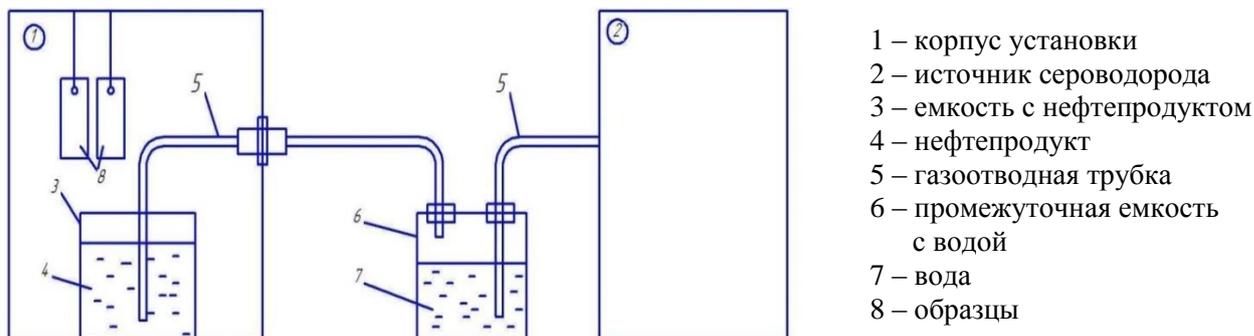


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для моделирования условий в паровоздушной фазе РВС

Для изготовления РВС применяется конструкционная сталь марки «Сталь 3». Из указанной стали были изготовлены образцы для испытаний размером 10×4×0,4 см. В качестве объектов исследования использовались прямогонный бензин и топочный мазут как нефтепродукты с наибольшим содержанием сероводорода.

В работе для оценки скорости глубинной и равномерной коррозии использовался гравиметрический метод исследования, для оценки поведения продуктов коррозии при различной температуре и при нагревании в различных средах – термогравиметрический метод и метод дифференциального термического анализа. Оценивался элементный состав и размер частиц продуктов коррозии, а в дальнейшем – наполнителей композиционных материалов. Определение структуры продуктов коррозии и кристаллической решетки наполнителей композиционных материалов проводилось с помощью рентгенофазового анализа. При разработке покрытий пользовались оценкой их адгезии методами X-образного разреза и отрыва.

В третьей главе «Анализ результатов» представлены экспериментальные данные об элементном составе продуктов коррозии, зависимости изменения температуры от толщины слоя пиррофорных отложений при их окислении, математическая модель процесса нагревания и теплопереноса в пиррофорных отложениях при их окислении, а также исследования зависимости скорости сероводородной коррозии в паровоздушной среде топочного мазута и прямогонного бензина от времени экспонирования образцов; составы композитных покрытий для защиты стенок РВС для хранения прямогонного бензина и топочного мазута от образования пиррофорных отложений, исследования их адгезии к поверхности стали, эффективности защиты.

В процессе моделирования условий в паровоздушной среде РВС на поверхности стальных образцов образовывались продукты коррозии, которые в дальнейшем механическим способом были удалены с их поверхности.

Исследование самонагрева пиррофорных отложений проводили при различной толщине слоя пиррофорных отложений, чтобы посмотреть зависимость изменения температуры от времени нагрева при варьировании толщины слоя (рисунок 2).

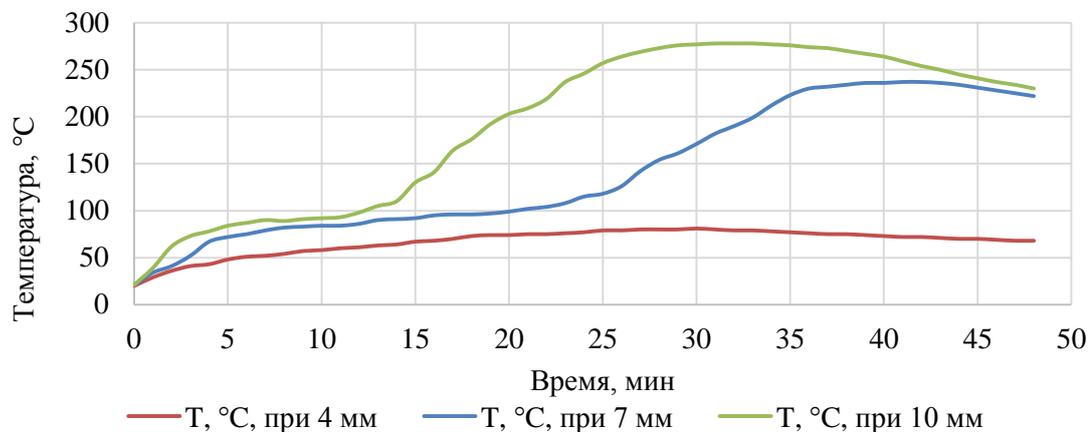


Рисунок 2 – Зависимость изменения температуры в слое пиррофорных отложений от времени его нагрева в процессе окисления (толщина слоя 4 мм, 7 мм, 10 мм)

При окислении пиррофорных отложений можно заметить их интенсивное самонагревание. При снижении толщины пиррофорных отложений интенсивность изменения температуры снижается. Характерные этапы процесса самонагрева пиррофорных отложений можно выделить в случаях исследования их слоев толщиной 7 и 10 мм. Первый этап нагревания наблюдается до температур 65–70 °C, второй этап (менее интенсивного изменения температуры) происходит в температурном диапазоне от 65–70 °C до 100–116 °C, третий этап – выше температур 100–116 °C. Самонагревание пиррофорных отложений при толщине слоя 4 мм не позволяет достичь температуры самовоспламенения паров серы.

При проведении термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) пиррофорных отложений в атмосфере аргона (инертной среде) и кислородсодержащей среде (концентрации кислорода 10 и 20 % об.) было установлено, что количество выделяемой теплоты больше в кислородсодержащей среде, что подтверждает наличие экзотермической реакции окисления продуктов коррозии. С увеличением концентрации кислорода растет и удельный тепловой эффект процесса, что подтверждает ускорение экзотермических реакций.

На основании полученных данных были разработаны модели нагревания слоя пиррофорных отложений с помощью численно-аналитического моделирования и численного моделирования.

Саму стенку резервуара с пиррофорными отложениями можно рассмотреть как одномерную трехслойную бесконечную пластину. Трехслойную потому, что снаружи, как правило, для теплоизоляции резервуар покрывается светлой краской, а с внутренней стороны за счет взаимодействия с сероводородом происходит образование пиррофорных отложений. Для упрощения принимается то, что пиррофорные отложения имеют однородную структуру по всей толщине.

В общем случае краевые задачи переноса теплоты и массы вещества могут быть представлены дифференциальными уравнениями в частных производных.

Для краевой задачи теплопроводности уравнение имеет следующий вид (1)–(3):

$$\frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 T_1(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; 0 \leq x \leq \delta_p); \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_2(x)}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 T_2(x)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; \delta_p \leq x \leq \delta_{ST}); \quad (2)$$

$$\frac{\partial T_3(x, \tau)}{\partial \tau} = a_3 \frac{\partial^2 T_3(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_D(T, x)}{c_3 \rho_3} + \frac{\varepsilon \rho_q}{C_q} \frac{\partial u(x, \tau)}{\partial \tau} \quad (\tau > 0; \delta_{ST} \leq x \leq \delta_D), \quad (3)$$

где: a – коэффициент температуропроводности;

ε – критерий фазового перехода;

ρ_q – удельная теплота парообразования;

u – влагосодержание.

Начальные условия (4)–(5) и граничные условия на левой границе (7) и правой границе (8), а также в месте контакта слоев между 1 и 2 слоем (9)–(10) и между 2 и 3 слоем (11)–(12):

$$T_1(x, \tau)|_{\tau=0} = T_{10}(x); \quad (4)$$

$$T_2(x, \tau)|_{\tau=0} = T_{20}(x); \quad (5)$$

$$T_3(x, \tau)|_{\tau=0} = T_{30}(x); \quad (6)$$

$$q_S = \lambda_1 \frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial x} \quad (x = 0); \quad (7)$$

$$\alpha_3 [T_E - T_3(x, \tau)] - (1 - \varepsilon) \rho_q \rho_0 [u(x, \tau) - u_E] = \lambda_3 \frac{\partial T_3(x, \tau)}{\partial x} \quad (x = \delta_D); \quad (8)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(\delta_p, \tau)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(\delta_p, \tau)}{\partial x}; \quad (9)$$

$$T_1(\delta_p, \tau) = T_2(\delta_p, \tau); \quad (10)$$

$$\lambda_2 \frac{\partial T_2(\delta_{ST}, \tau)}{\partial x} = \lambda_3 \frac{\partial T_3(\delta_{ST}, \tau)}{\partial x}; \quad (11)$$

$$T_2(\delta_{ST}, \tau) = T_3(\delta_{ST}, \tau); \quad (12)$$

где: ρ_0 – плотность среды;

u – потенциал переноса вещества;

u_E – потенциал вещества на границе пирофорных отложений с окружающей средой.

Решение осуществлялось последовательно при малых значениях времени до момента достижения профиля температур границ других слоев. При достижении профилем температуры границы другого слоя возникнет температурный градиент, и в задаче появится граничное условие второго рода (что соответствует условиям (9), (10) общей задачи). Распределение температуры в слоях представлено на рисунке 3.

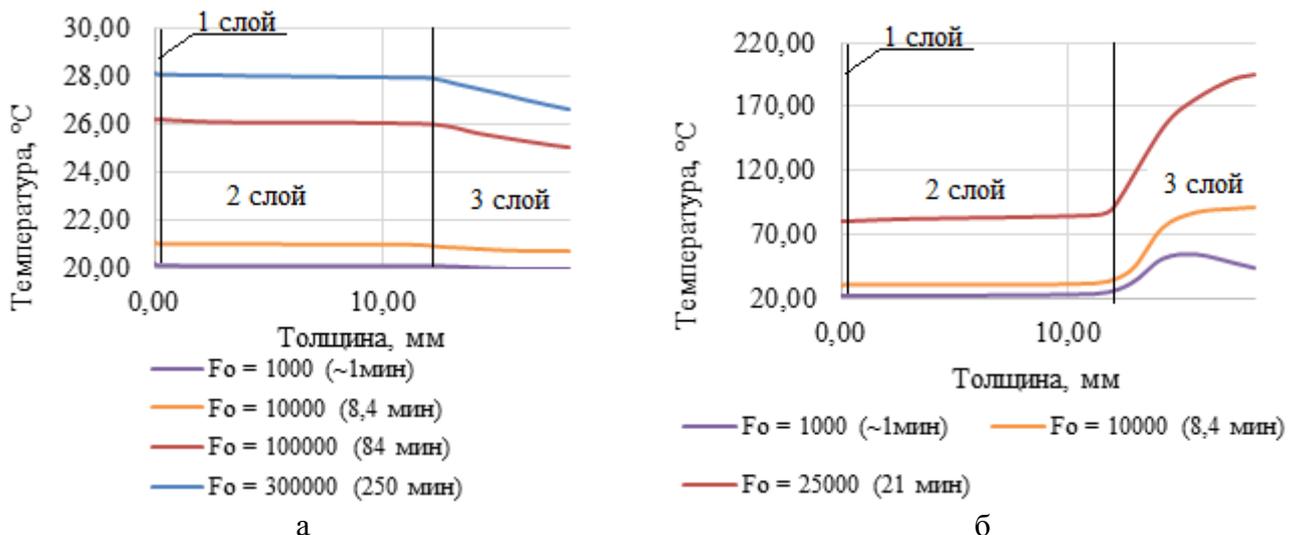


Рисунок 3 – Распределение температуры в слоях краски (1 слой), стенки РВС (2 слой) и пирофорных отложений (3 слой) на различных этапах времени при обогреве солнечным излучением (а) и при самонагреве пирофорных отложений (б)

Численное решение задачи (1)–(12) представлено конечно-разностным методом. На основании построенной теплофизической модели была написана программа для ПК. В программу предполагается ввод теплофизических и геометрических параметров стенок резервуара и отложений, условия теплообмена на стенках резервуара, числа элементов пространственного и переменного разбиения температурного поля, толщины слоя отложений и стенки РВС. В результате моделирования были получены результаты, представленные на рисунке 4, а.

Проверка адекватности модели по критерию Фишера показала приемлемую разницу между расчетными и экспериментальными значениями с вероятностью 95 %. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных процесса самонагрева пирофорных отложений при различной толщине их слоя представлено на рисунке 4 (б, в, г).

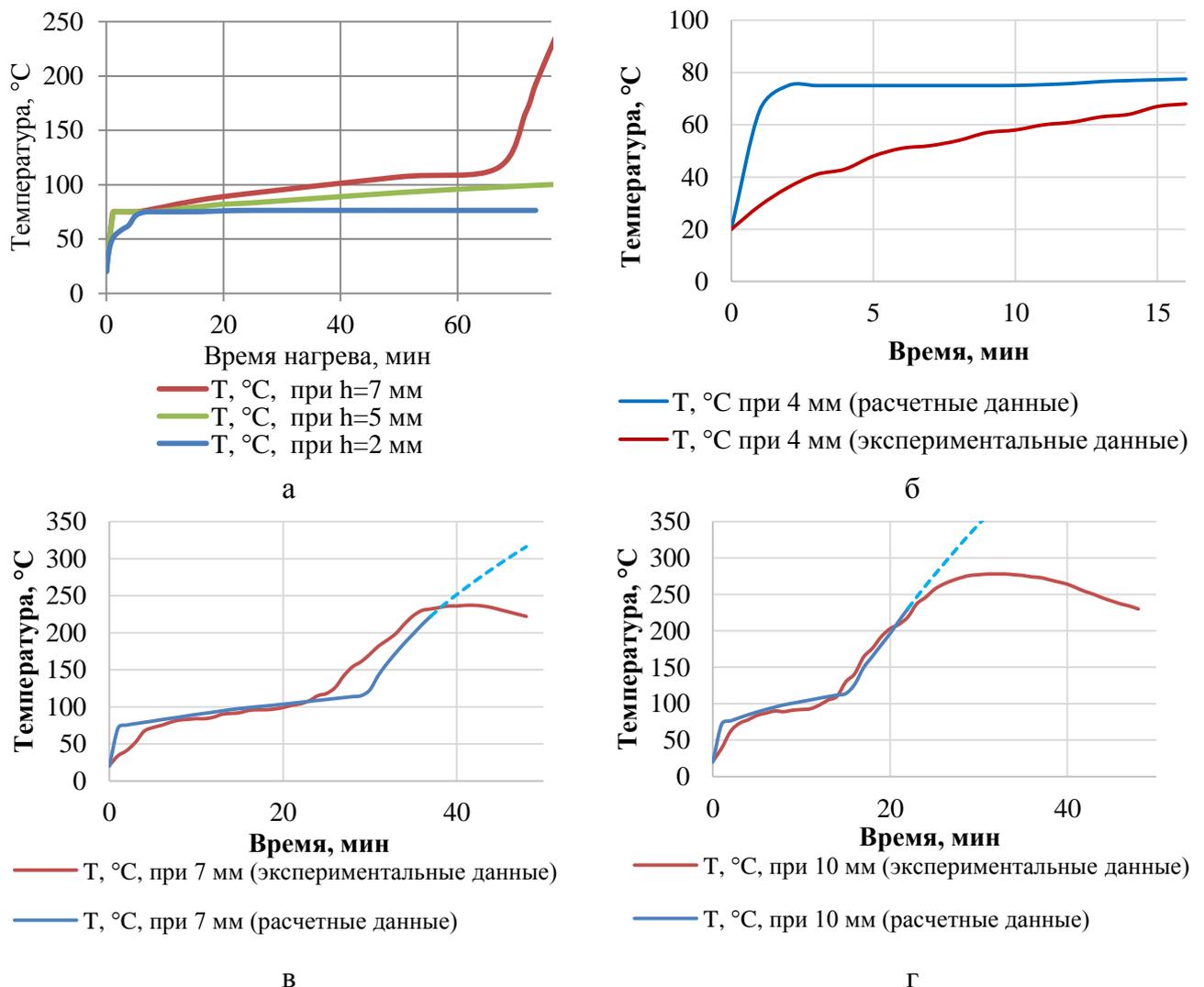


Рисунок 4 – Изменение расчетной температуры слоя пирофорных отложений от времени нагревания (толщина слоя 2 мм, 5 мм, 7 мм) (а), сопоставление расчетных и экспериментальных данных при толщине слоя 4 мм (б), 7 мм (в), 10 мм (г)

При экспериментальном исследовании зависимости скорости коррозии образцов стали марки «Сталь 3» от времени их экспонирования в паровоздушной среде топочного мазута и прямогонного бензина при различной концентрации сероводорода были получены данные, представленные на рисунках 5 и 6 соответственно.

Анализ рисунков 5 и 6 показывает симбатный характер зависимостей скорости равномерной коррозии от времени экспонирования образцов в паровоздушной среде как топочного мазута, так и прямогонного бензина при различной концентрации сероводорода. Следует отметить, что при концентрации сероводорода в паровоздушной среде 0,02 об. % скорость равномерной коррозии мало изменяется с увеличением времени экспонирования образцов. При росте концентрации сероводорода в паровоздушной среде до 0,2–0,5 об. % скорость равномерной коррозии мало изменяется в течение 18 дней экспонирования, затем увеличивается до 78 дня, а с 79 до 100 дня экспонирования зависимость, как и в первые 18 дней, выходит на плато.

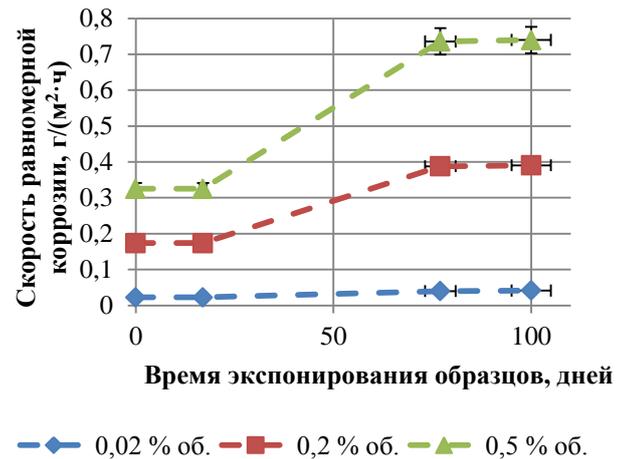
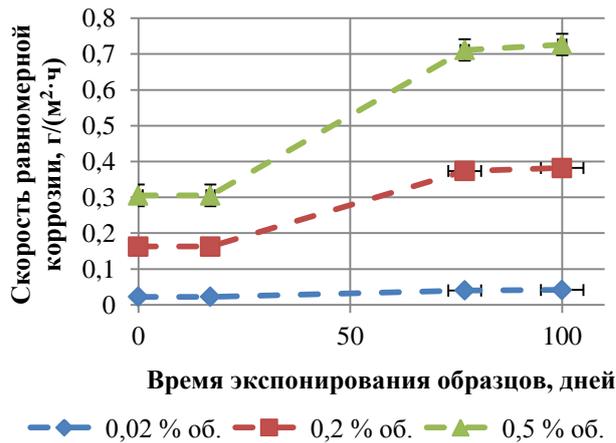


Рисунок 5 – Изменение скорости равномерной коррозии образцов стали в паровоздушной среде топочного мазута от времени их экспонирования при различной концентрации сероводорода

Рисунок 6 – Изменение скорости равномерной коррозии образцов стали в паровоздушной среде прямогонного бензина от времени их экспонирования при различной концентрации сероводорода

Объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно следующим образом. В первые 18 дней эксперимента на поверхности металла образуются сульфид железа и свободная сера, которая препятствует дальнейшей коррозии. При дальнейшем протекании реакции образуются полисульфиды железа и скорость коррозии увеличивается. После 78 дня эксперимента состав продуктов коррозии претерпевает изменения и на поверхности стали образуется плотная макинавитовая пленка, замедляющая процесс коррозии, что было подтверждено проведением элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии (рисунок 7, а) и рентгенофазового анализа (рисунок 7, б) продуктов коррозии.

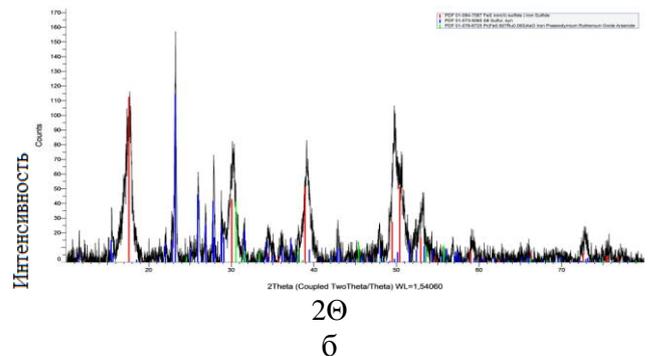
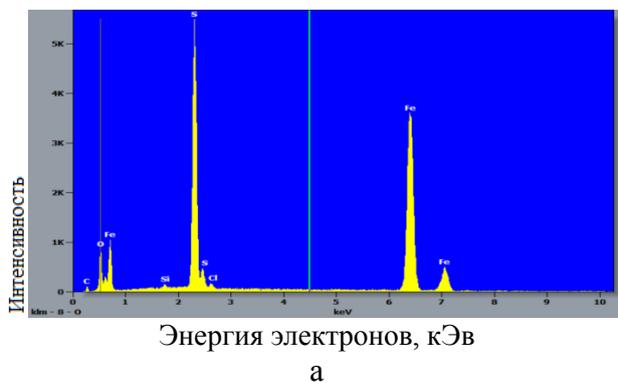


Рисунок 7 – Результаты сканирующей электронной микроскопии (а) и рентгенофазового анализа (б) продуктов коррозии образцов стали после 100 суток экспонирования

Элементный анализ показал, что содержание серы в продуктах коррозии образцов стали увеличивается с продолжительностью времени их экспонирования. Результаты рентгенофазового анализа показали, что после 100 суток экспонирования продукты коррозии образцов стали состояли из сульфида железа, орторомбической серы и небольшого количества оксида железа (II, III).

В работе представлены зависимости скорости глубинной коррозии образцов стали в паровоздушной среде прямогонного бензина и топочного мазута от времени их экспонирования при различной концентрации сероводорода, а также зависимости усредненных скоростей равномерной коррозии от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина и топочного мазута. Последние позволяют установить соответствие между толщиной пирофорных отложений и временем их образования. На их основе можно спрогнозировать безопасные режимы эксплуатации РВС для хранения топочного мазута и прямогонного бензина с содержанием сероводорода в их паровоздушном пространстве от 0,02 до 0,5 % об.

Для защиты внутренней поверхности РВС от образования пирофорных отложений были разработаны композитные материалы. В качестве полимерной матрицы материалов использовались акриловая эмульсия и полиуретановая смола, в качестве наполнителей – диоксиды кремния и титана. Следует отметить, что методом рентгеноструктурного анализа было установлено: диоксид титана имеет кристаллическую решетку рутила. В таблице 1 представлен состав композиций, которые использовались для защиты поверхности стали марки «Сталь 3» от образования пирофорных отложений.

Следует отметить, что оба оксида обладают антипирюющими свойствами и достаточно часто используются в огнезащитных материалах. Кроме того, диоксид титана является активным окислителем, способным окислить сероводород и другие серосодержащие вещества нефти и нефтепродуктов. Поэтому его использование в качестве наполнителя композитных материалов для защиты от пирофорных продуктов сероводородной коррозии весьма перспективно.

Одним из показателей, от которого зависит защитная способность покрытия, является его адгезия к подложке. Поэтому перед определением защитной способности предложенных композиций были проведены исследования по оценке их адгезии к подложке.

Таблица 1 – Состав композитных покрытий

Наименование компонента	Содержание в композиции компонента, масс. ч.:									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Акриловая эмульсия	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100
Полиуретановая смола	100	100	100	100	100	-				
Диоксид кремния	-	1	2	-	-	-	1	2	-	-
Диоксид титана	-	-	-	1	2	-	-	-	1	2
Отвердитель	26	26	26	26	26					
Растворитель Р-4	20	20	20	20	20					

Результаты испытаний адгезии разработанных композитных материалов к подложке методом отрыва и методом Х-образного надреза показывают, что более прочная адгезия к поверхности образцов стали наблюдается у композиций на основе полиуретановой смолы.

При исследовании защитной способности составов в паровоздушной среде топочного мазута и прямогонного бензина при различной концентрации сероводорода были получены данные, представленные на рисунках 8–11.

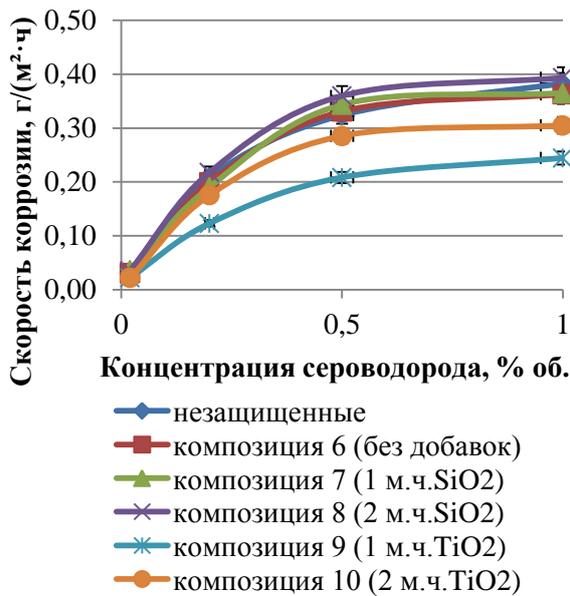


Рисунок 8 – Зависимость скорости коррозии образцов стали с покрытиями на основе акриловой эмульсии от концентрации сероводорода в паровоздушной среде топочного мазута

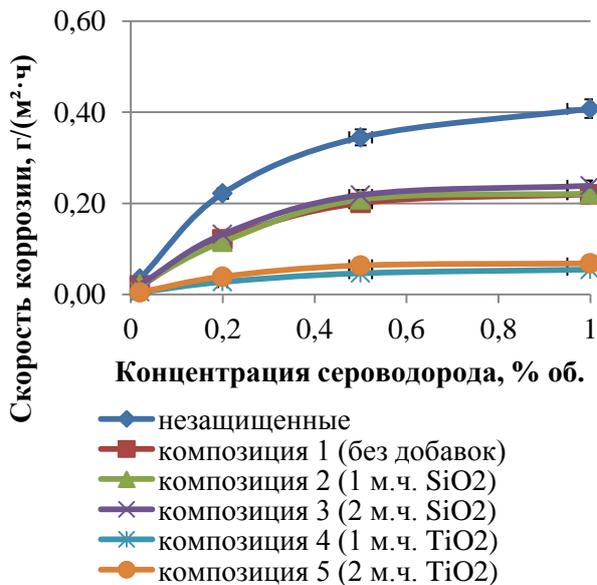


Рисунок 10 – Зависимость скорости коррозии образцов стали с покрытиями на основе полиуретановой смолы от концентрации сероводорода в паровоздушной среде топочного мазута

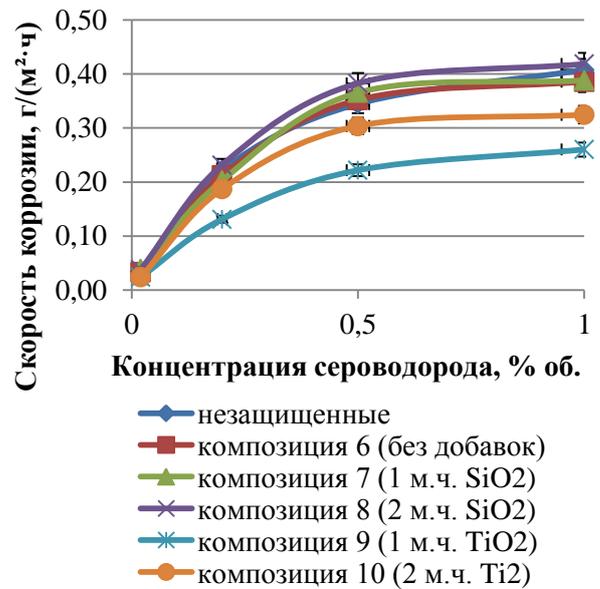


Рисунок 9 – Зависимость скорости коррозии образцов стали с покрытиями на основе акриловой эмульсии от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина

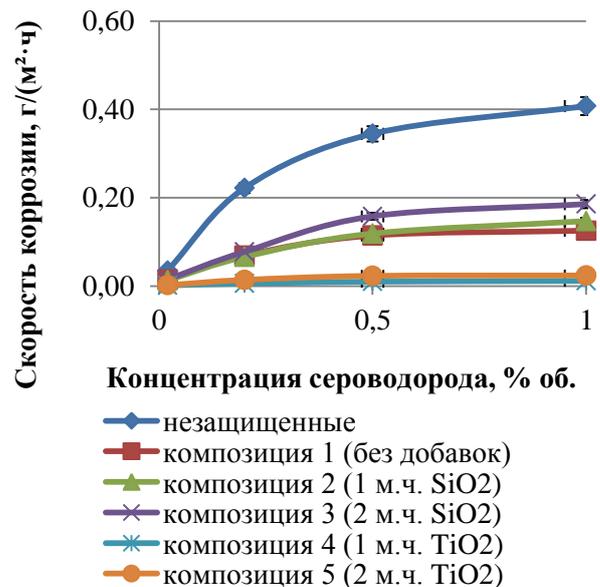


Рисунок 11 – Зависимость скорости коррозии образцов стали с покрытиями на основе полиуретановой смолы от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина

Анализ рисунков 10–11 показывает, что наибольшей защитной способностью обладают композиты на основе полиуретановой смолы. При использовании в качестве защитных покрытий композитных материалов на основе полиуретановой смолы с добавлением диоксида кремния скорость равномерной сероводородной коррозии понижается в среднем в 2 раза как в паровоздушной среде прямогонного бензина, так и в паровоздушной среде топочного мазута.

При использовании в качестве защитных покрытий композитных материалов на основе полиуретановой смолы с добавлением диоксида титана скорость равномерной сероводородной коррозии понижается в среднем в 7–8 раз как в паровоздушной среде прямогонного бензина, так и в паровоздушной среде топочного мазута при содержании сероводорода 1 об.%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получены данные о динамике нагрева слоев пиррофорных отложений различной толщины на поверхности образцов стали марки «Сталь 3».

2. На основе экспериментальных данных о процессах самонагрева пиррофорных отложений с использованием метода численного моделирования разработана математическая модель, позволяющая оценивать динамику самонагрева пиррофорных отложений различной толщины во времени при их окислении и определять безопасные режимы эксплуатации резервуаров вертикальных стальных для хранения нефти и нефтепродуктов, а также сроки их очистки.

3. Впервые получены экспериментальные зависимости скорости образования пиррофорных отложений на поверхности образцов конструкционной стали марки «Сталь 3» в паровоздушной среде прямогонного бензина и топочного мазута от времени экспонирования при концентрации сероводорода от 0,02 до 0,5 % об. Продолжительность экспонирования составила 100 суток.

4. Выявлено, что увеличение скорости равномерной коррозии происходило с 19-го по 77-й день экспонирования образцов.

5. Показано, что в первые 18 дней экспонирования скорость сероводородной коррозии не увеличивалась ввиду образования на поверхности образцов стали защитной пленки, образованной оксидом железа (II, III).

6. Установлено, что в последние 23 дня экспонирования скорость сероводородной коррозии не росла ввиду образования на поверхности образцов стали плотной макинавитовой пленки.

7. Разработаны 8 композитных покрытий на основе акриловой эмульсии и полиуретановой смолы с добавлением диоксидов кремния и титана для защиты стенок резервуаров вертикальных стальных для хранения прямогонного бензина и топочного мазута от образования пиррофорных отложений.

8. С помощью методов X-образного разреза и отрыва показано, что более прочная адгезия к поверхности образцов конструкционной стали марки «Сталь 3» наблюдается у композиций на основе полиуретановой смолы.

9. Показано, что использование композитных покрытий на основе полиуретановой смолы и диоксида титана приводит к снижению скорости сероводородной коррозии в 8 раз.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Проведенные исследования являются основой для комплекса мероприятий, направленных на разработку способов защиты оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов в условиях сероводородной коррозии, а также методов управления технологическим процессом хранения нефти и нефтепродуктов, позволяющих контролировать его безопасность, прогнозировать возможные техногенные опасности, риски возникновения чрезвычайных ситуаций от самовозгорания пиррофорных отложений, их динамику и последствия от них.

Управление технологическим процессом хранения нефти и нефтепродуктов может включать в себя:

- разработку математических методов моделирования скорости роста пиррофорных отложений на внутренних стенках резервуаров вертикальных стальных;

- создание технических средств контроля толщины слоя пирофорных отложений на внутренних стенках резервуаров вертикальных стальных;
 - разработку инновационных композиционных материалов для защиты внутренних стенок резервуаров вертикальных стальных от сероводородной коррозии и методов их проектирования;
 - совершенствование методик испытания защитных композиционных материалов.
- Перспективы дальнейшей разработки данной темы заключаются в реализации указанных рекомендаций.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Азовцев, А.Г.** Моделирование тепловых процессов при нагреве пирофорного слоя в резервуаре вертикальном стальном для хранения нефти и нефтепродуктов. – Текст: непосредственный / А.Г. Азовцев, В.В. Новиков, С.А. Сырбу [и др.] // Технологии техносферной безопасности. – 2018. – Вып. 2 (78). – С. 43–54. DOI: 10.25257/TTS.2018.2.78. 43-54.

2. **Азовцев, А.Г.** Определение скорости коррозии материала марки «Сталь 3» в паровоздушной среде топочного мазута М-100. – Текст: непосредственный / А.Г. Азовцев, С.А. Сырбу, Н.А. Таратанов // Современные проблемы гражданской защиты (Предыдущее название «Вестник Воронежского института ГПС МЧС России»). – 2019. – Вып. 2 (31). – С. 43-47.

3. **Азовцев, А.Г.** Скорость коррозии стали марки «Сталь 3» в паровоздушной среде прямогонного бензина при различных концентрациях сероводорода. – Текст: непосредственный / А.Г. Азовцев, С.А. Сырбу // Современные проблемы гражданской защиты. – 2020. – Вып. 3(36). – С. 110–114.

Публикации в иных научных изданиях:

4. Fedosov S.V., **Azovtsev A.G.**, Syrbu S.A. Methodological foundations for the system analysis principles application for modeling the phenomena of heat transfer in the technological cleaning process of tanks for oil products. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 1083, International Scientific Conference «Construction and Architecture: Theory and Practice of Innovative Development» (CATPID 2020) 16th-17th December 2020, Nalchik, Russian Federation 1083 (2021) 012046. doi:10.1088/1757-899X/1083/1/012046

5. **Азовцев, А.Г.** Оценка защитных свойств акриловых покрытий от образования пирофорных отложений в паровоздушной среде прямогонного бензина при различной концентрации сероводорода. – Текст: непосредственный / А.Г. Азовцев, С.А. Сырбу // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2020. – Вып. 62(2). – С. 90–96.

6. Сырбу, С.А. Обзор способов защиты технологического оборудования с нефтью и нефтепродуктами от образования пирофорных отложений. – Текст : непосредственный / С.А. Сырбу, **А.Г. Азовцев**, А.Х. Салихова // Пожарная и аварийная безопасность: сборник материалов X Международной научно-практической конференции, посвященной 25-летию МЧС России, Иваново, 26–27 ноября 2015 г. / под общ. ред. канд. техн. наук, доц. И. А. Малого. – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2015. – С. 90–92.

7. **Азовцев, А.Г.** Антикоррозионные покрытия оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов. – Текст : непосредственный / А.Г. Азовцев, А.Х. Салихова, С.А. Сырбу // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы: сб. материалов X международной научно-практической конференции молодых ученых (студентов),

слушателей магистратуры и адъюнктов (аспирантов) в 2-х ч. Ч. 1. – Минск: КИИ, 2016. – С. 11–12.

8. Сырбу, С.А. Способы защиты оборудования с нефтью от коррозии [Текст] / С.А. Сырбу, **А.Г. Азовцев**, А.Х. Салихова. – Текст : непосредственный // Надежность и долговечность машин и механизмов: сборник материалов VII Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию со Дня образования учебного заведения и Году пожарной охраны России, Иваново, 14 апреля 2016 г. / под общ. ред. В.В. Киселева. – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2016. – С. 142-145

9. **Азовцев, А.Г.** Образование пиррофорных отложений на внутренней поверхности оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов как возможность возникновения чрезвычайных ситуаций. – Текст: непосредственный / А.Г. Азовцев, А.Х. Салихова С.А. Сырбу // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2016. – №2 (19). – С. 53–55.

10. **Азовцев, А.Г.** Применение математического моделирования при прогнозировании самовозгорания пиррофорных отложений в оборудовании для хранения нефти и нефтепродуктов. – Текст : непосредственный / А.Г. Азовцев, А.Х. Салихова С.А. Сырбу // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы: сб. статей по материалам VII Всероссийской науч.-практ. конф. с междунар. уч. 29–30 сент. 2016 г.: в 2-х ч. Ч. 1. – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский институт ГПС МЧС России, 2016. – С. 124-125.

11. **Азовцев, А.Г.** Влияние скорости опорожнения резервуара для хранения нефти и нефтепродуктов на вероятность самовозгорания пиррофорных отложений. – Текст: непосредственный / А.Г. Азовцев, С.А. Сырбу // Проблемы техносферной безопасности – 2017: Материалы VI-й международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2017. – С. 4–8.

12. Кириллов М.А. Разработка установки для моделирования условий внутри резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов. – Текст: непосредственный / М.А. Кириллов, **А.Г. Азовцев**, С.А. Сырбу, Н.А. Таратанов // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной Году гражданской обороны, Иваново, 19 сентября 2018 г. – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2018. – С. 289–291.

Патенты на изобретение, свидетельства на программу для электронных вычислительных машин

13. Патент № 2737908 Российская Федерация. Защитный состав от образования пиррофорных отложений, образованных соединениями сероводорода с железом: №2020108248 : заявл. 25.02.2020 : опубл. 04.12.2020, Бюл. № 24 / С.А. Сырбу, **А.Г. Азовцев**, Н.А. Таратанов. – Текст: непосредственный.

14. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021665645 Российская Федерация. Моделирование процесса самонагрева пиррофорных отложений при очистке резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов: заявл. от 17.09.2021: зарег. 30.09.2021 ; Правообладатель МЧС России / С.А. Сырбу, **А.Г. Азовцев**, А.С. Митрофанов. – Текст: непосредственный.