

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановская пожарно-спасательная академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий»

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

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Сырбу Светлана Александровна

Иваново – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1 Анализ исследований в области образования пирофорных отложений и их самовозгорания в нефтегазовой отрасли	11
1.1 Общие сведения об оборудовании для хранения топочного мазута М-100 и прямогонного бензина	11
1.2 Основные сведения о пирофорных отложениях. Состав, механизм образования.....	14
1.3 Сероводородная коррозия	25
1.4 Способы защиты РВС от пирофорных отложений, образующихся в результате сероводородной коррозии.....	32
Выводы по 1 главе.....	39
Глава 2 Методика и техника эксперимента.....	40
2.1 Объекты исследования	40
2.2 Лабораторная установка для моделирования условий в газовой фазе РВС .	41
2.3 Исследование элементного состава продуктов коррозии.....	43
2.4 Исследование самонагревания пирофорных отложений.....	44
2.5 Определение скорости коррозии	45
2.6 Исследование состава и структуры продуктов коррозии	47
2.7 Методики подготовки поверхности образцов стали и нанесения композитных составов	47
2.8 Методики оценки адгезии защитных покрытий к поверхности образцов....	48
2.9 Определение структуры и размера частиц наполнителя методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии	50
Вывод по 2 главе	50

Глава 3 Анализ результатов	52
3.1 Исследование процесса самонагрева пиррофорных отложений.....	52
3.2 Математическое моделирование процесса нагрева и теплопереноса в пиррофорных отложениях при их окислении	58
3.2.1 Числено-аналитическое моделирование нагрева пиррофорных отложений.....	62
3.2.2 Численное моделирование нагрева слоя пиррофорных отложений.....	76
3.2.3 Проверка адекватности модели	80
3.3 Скорость сероводородной коррозии в паровоздушной среде РВС с топочным мазутом и прямогонным бензином	89
3.4 Исследование состава и структуры продуктов сероводородной коррозии ..	96
3.5 Композитные материалы для защиты внутренней поверхности резервуаров вертикальных стальных от образования пиррофорных отложений	102
3.5.1 Разработка составов композитных материалов	102
3.5.2 Исследование диоксида титана методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии.....	104
3.5.3 Исследование адгезионных свойств композитных материалов.....	105
3.5.4 Исследование защитных свойств разработанных композитных материалов	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
Список использованной литературы.....	115
Приложение 1	133
Приложение 2	136
Приложение 3	146

ВВЕДЕНИЕ

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 пиррофорных отложений.

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

- исследовать процесс нагревания и теплопереноса в пиррофорных отложениях при их окислении;

- разработать математическую модель нагрева слоя пиррофорных отложений при окислении, которая позволит рассмотреть тепловые процессы, протекающие в пиррофорных отложениях при их окислении кислородом воздуха до момента самовоспламенения, и определить безопасные режимы эксплуатации резервуаров вертикальных стальных;

- определить скорость образования пиррофорных 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 пиррофорных 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 пиррофорных отложений с различной толщиной слоев на поверхности образцов стали марки «Сталь 3»;

- с использованием метода численного моделирования разработана математическая модель нагрева слоя пиррофорных отложений при их окислении, позволяющая рассчитывать температуру в слое пиррофорных отложений с течением времени, а также определять время достижения температуры самовозгорания при заданной толщине пиррофорных отложений;

- установлены экспериментальные зависимости скорости образования пиррофорных 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 пиррофорных отложений, исследованы их адгезионная способность и стойкость к сероводородной коррозии.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке математической модели нагрева слоя пиррофорных 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 пиррофорных 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 пиррофорных отложений, их динамику и последствия от них.

Разработанные композитные покрытия и математическая модель нагрева пиррофорных 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 пиррофорных

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 «Сталь3» 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), также 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.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ИХ САМОВОЗГОРАНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

1.1 Общие сведения об оборудовании для хранения топочного мазута М-100 и прямогонного бензина

Топочный мазут - вид нефтяного топлива, получаемого из тяжелых остатков переработки нефти, угля и горючих сланцев. Используется в качестве котельного топлива в энергетике, судоходстве, промышленности.

Прямогонный бензин – это бензиновые фракции, которые получают от переработки нефти, газового конденсата, попутного нефтяного или природного газа, горючих сланцев, угля и другого сырья, а также продуктов их переработки. Применяется в качестве сырья пиролиза углеводородного сырья, растворителя (нефрас).

Для хранения топочного мазута М-100 и прямогонного бензина применяются хранилища, которые подразделяются на подземные хранилища и резервуары стационарные и передвижные [18]. Для подземного хранения принимаются резервуары железобетонные (цилиндрические, горизонтальные), траншейного типа и стальные горизонтальные резервуары [82]. В настоящее время, наиболее часто, подземные хранилища исполняются, в виде цилиндрических резервуаров с плоскими или коническими днищами [82] и помещаются на глубину ниже уровня, до которого может промерзнуть грунт. Такой способ хранения используется для хранения светлых нефтепродуктов, к которым относится прямогонный бензин.

Горизонтальные стальные резервуары также используются и для наземного хранения, однако их применение ограничено видами содержащихся веществ, хотя, следует отметить, что в них можно хранить жидкости с большими плотностями и рабочими избыточными давлениями, чем в вертикальных резервуарах (например, плотность нефтепродуктов, хранимых в горизонтальных стальных резервуарах, не должна превышать 1300 кг/куб. м., а рабочее избыточное давление - 0,07 МПа).

Однако применение горизонтальных стальных резервуаров допускается только для хранения технической воды и неагрессивных жидкостей [19]. Оборудование резервуаров для подземного хранения значительно усложняется при увеличении номинального объема хранения нефти и нефтепродуктов и в данной работе не рассматривается.

Наземные стационарные резервуары для хранения мазута и прямогонного бензина подразделяется на следующие виды: металлические, железобетонные и резиноканевые. Резиноканевые резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов более просты в эксплуатации, позволяют транспортировку в труднодоступные районы и установку их в сейсмически опасных зонах, также используются для подводного хранения нефти и нефтепродуктов [72]. Резиноканевые резервуары ограничены номинальным объемом до 250 куб. м., в некоторых случаях осуществляется изготовление номинальным объемом и до 400 куб. м. Они не применимы в промышленных масштабах за счет большой площади покрытия при относительно небольших объемах хранения.

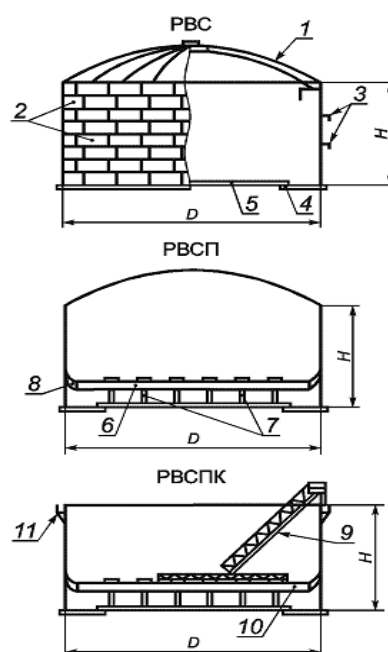
Железобетонные резервуары применяются как при наземном, так и при подземном хранении [82]. В основном железобетонные резервуары применяются для хранения нефти и темных нефтепродуктов, к которым относится мазут. При условии их хранения необходимость в дополнительной обработке железобетонных конструкций для повышения водонепроницаемости отпадает ввиду заполнения пористой части железобетонных конструкций асфальто-смолистыми веществами. Хранение светлых нефтепродуктов, к которым относится прямогонный бензин, в железобетонных резервуарах осуществляется при подземном хранении за счет постоянно невысокой температуры и, следовательно, снижения скорости испарения нефтепродуктов [72].

В данной работе будут рассмотрены резервуары вертикальные стальные цилиндрические. Резервуар стальной вертикальный цилиндрический (далее – РВС) – наземное строительное сооружение, предназначенное для хранения, приема и выдачи жидкости. Как указывалось выше, проектируются, изготавливаются и

монтируются РВС номинальным объемом от 100 до 120000 куб. м [20]. На практике применяются и резервуары с меньшими номинальными объемами, однако их проектирование и сооружение не регламентировано нормативными документами. На резервуары же с номинальным объемом свыше 120000 куб. м. разрабатываются специальные технические условия.

Классификация РВС осуществляется по конструктивным особенностям [20]: резервуар со стационарной крышей без понтона; резервуар со стационарной крышей с понтоном; резервуар с плавающей крышей.

Типы и конструкции резервуаров схематично представлены на рисунке 1.1.



- 1 – каркас крыши; 2 – корпус резервуара; 3 – промежуточные кольца жесткости;
 4 – кольцо окраек; 5 – центральная часть днища; 6 – понтон; 7 – опорные стойки;
 8 – уплотняющий затвор; 9 – катучая лестница; 10 – плавающая крыша;
 11 – верхнее кольцо жесткости (площадка обслуживания)

Рисунок 1.1 – Типы резервуаров и их конструкция [20]

Выбор типа РВС для хранения той или иной жидкости осуществляется в зависимости от температуры вспышки нефтепродуктов и давления насыщенных паров при температуре хранения.

При хранении нефтепродуктов РВС подвергается различным коррозионным воздействиям на различных уровнях [16]: это уровни, где находится пластовая вода, на границе нефтепродукт–вода, в жидкой фазе нефтепродукта и паровоздушной фазе.

РВС является наиболее распространенным оборудованием для хранения топочного мазута и прямогонного бензина, т.к. процесс его изготовления технологически проще по сравнению с процессом изготовления аналогичного оборудования соответствующего номинального объема.

1.2 Основные сведения о пирофорных отложениях. Состав, механизм образования

Пирофорные отложения – вещества, способные к самовозгоранию при взаимодействии с кислородом воздуха [67]. Если рассматривать в общем понятии пирофорные отложения, то к ним можно отнести многие металлы и в основном, и в мелкодисперсном состоянии, из-за их высокой способности к окислению. В нефтегазовой же отрасли к пирофорным отложениям относятся продукты коррозии, в частности сероводородной – сульфиды и полисульфиды железа (FeS , FeS_2 , $\text{Fe}_x\text{S}_{x+1}$). Также в их состав входят оксиды железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), элементарная сера (S) [30], нефть или нефтепродукты, смолистые вещества, продукты органического происхождения и механические примеси [42]. В работах [7, 12] приведен элементный состав пирофорных отложений различной структуры (таблица 1.1).

Разновидность модификаций сульфидов в продуктах коррозии обусловлена различной концентрацией сероводорода в исследуемых средах. Образование троилита Fe_7S_8 и пирита FeS происходит при малых концентрациях сероводорода (до 2,0 мг/л), при увеличении его концентрации увеличивается содержание в продуктах коррозии кансита Fe_9S_8 , размер кристаллов которого больше, чем у троилита и пирита. В результате этого снижаются защитные свойства образующейся пленки [26].

Таблица 1.1 – Результаты элементного анализа пиррофорных отложений [12]

Структура	Содержание элемента, %			
	Fe	S	C	H
Пластинчатая	10,5±0,8	76,2±2	0,6±0,1	0,7±0,2
Губчатая	22,0±1,0	46,8±1,4	0,8±0,1	0,6±0,2

При исследовании методом оптической микроскопии было выяснено, что в толще пиррофорных отложений присутствует большое количество геометрически правильных кристаллов, из чего сделали предположение о преимущественном содержании сульфидов железа в форме пирита или марказита [30].

Было проведено исследование по изучению элементного состава пиррофорных отложений на различном расстоянии от стенки РВС [8]. Изменение состава пиррофорных отложений на различном расстоянии от стенки РВС представлено в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Изменение состава пиррофорных отложений на различном расстоянии от стенки РВС [8]

Расстояние от стенки РВС, мм	Содержание элемента, %		Вероятное соединение
	Fe	S	
менее 0,2	0,9	97	Элементарная сера
от 0,2 до 0,5	49	48	Троилит
от 0,5 до 1	16	82	Пирит, элементарная сера
от 1 до 2	2,6	95	Пирит, элементарная сера
от 5 до 10	4,3	93	Пирит, элементарная сера
от 12 до 15	9,7	88	Пирит, элементарная сера
от 15 до 20	16	82	Пирит, элементарная сера
от 27 до 33	20	77	Пирит, элементарная сера

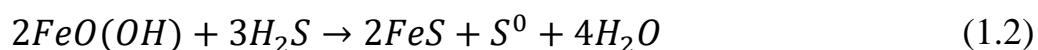
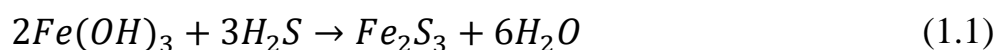
Анализ таблицы 1.2 показывает повышенное содержание серы, которое больше теоретически возможного содержания элемента в соединении.

Обнаруженный факт свидетельствует о содержании серы в свободном состоянии в пирофорных отложениях.

Наличие свободной серы в составе пирофорных отложений является одной из причин относительно быстрого самовозгорания. Рассматривая показатели пожарной опасности всех обращающихся веществ [38] в системе «РВС – пирофорные отложения – нефтепродукт» (в качестве нефтепродукта рассмотрим бензин), мы видим, что веществом с наименьшей температурой самовоспламенения будет являться элементарная сера.

Структура и состав FeS во многом зависят от концентрации H₂S в системе. Защитный характер FeS в основном зависит от pH раствора [115]. При значении pH раствора от 3 до 5, с небольшой концентрацией H₂S образование FeS снижает скорость коррозии металлического образца [116]. При почти нейтральном pH и комнатной температуре макинавит образуется в результате твердофазной реакции, а при pH от 5 до 7 выпадает в осадок аморфный FeS.

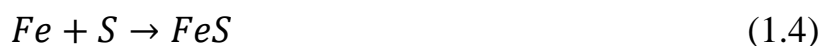
Образование пирофорных отложений происходит при взаимодействии сероводорода, элементарной серы и других сернистых соединений с железом и продуктами его коррозии (оксиды, гидроксид) [7]. При этом указывается именно на реакцию сероводорода с гидроксидом железа (III) [27, 130] по реакциям (1.1):



Образование в пирофорных отложениях свободной серы возможно за счет окисления сероводорода (1.2) [27]:



Особенно образование большого количества свободной элементарной серы может быть связано с тем, что образование происходит вблизи дыхательных клапанов [30]. Образовавшаяся сера также может вступать в реакцию с железом, образуя сульфид железа (II) (1.4):



Хотя образование сульфидов железа таким путем чаще происходит при высоких температурах (выше 583 К), оно может происходить и при взаимодействии сероводорода с продуктами коррозии по уравнению (1.1). Тип оксида железа, из которого получен сульфид железа (II), оказывает влияние на его реакционную способность [108]. Наиболее распространенная форма ржавчины (α -FeO(OH)) при реакции с сероводородом дает наиболее реакционноспособный сульфид макинавита. Макинавитом называют железоникелевый сульфидный минерал с химической формулой $(\text{FeNi})_{1+x}\text{S}$ (где $x=0 - 0.11$). Минерал кристаллизуется в тетрагональной кристаллической системе и описан как искаженный, плотно упакованный кубический массив атомов серы с некоторыми промежутками, заполненными железом. Окисление макинавитовой пленки снова ведет к образованию продукта α -FeO(OH) [130].

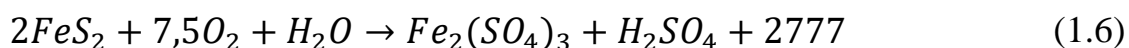
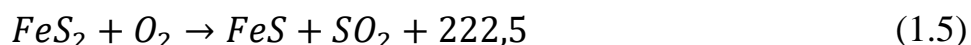
Наличие коррозионно-активных веществ, таких как сероводород, в исследуемых нефтепродуктах может быть вызвано деятельностью бактерий. Бактерии производят отходы такие, как углекислый газ, сероводород и органические кислоты, которые разрушают трубы путем повышения токсичности жидкостей, протекающих в трубопроводе. Наибольшее коррозионное воздействие наблюдается под колониями микробов. Способствует формированию этих колоний вода с нейтральным pH балансом. Было опубликовано много сообщений о присутствии микробов в водохранилищах [111]. Лазар и др. обнаружили большое число коренного населения микробной флоры в нефтепромысловых пластовых водах, которые включают в себя бациллы, синегнойные палочки, микрококки, микобактерии, клостридии и кишечные палочки [104].

Кишечная палочка, согласно источникам, содержит водород – фермент, использующий молекулярный водород, связанный с катодной деполяризацией водорода, которая в свою очередь приводит к коррозии стальных облицовок и труб на нефтяных месторождениях. В водных растворах сероводород усиливает проникновение водорода в сталь значительно интенсивнее, чем общую коррозию металла. Указанное явление, называемое наводороживанием (водородной

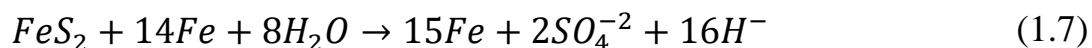
хрупкостью), ухудшает физико-механические свойства стали. Причем негативный эффект может проявиться даже от ничтожно малого количества водорода. Возможный механизм разрушения железа в водных растворах сероводорода основан на абсорбции им водорода [126].

В работе Боярова А.Н. [12] приведено исследование наиболее вероятных реакций, протекающих при образовании пиррофорных отложений. Наиболее вероятными по мнению автора с учетом термодинамического состояния являются реакции, продуктами которых служат FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ и смесь сульфидов железа Fe₂S₃ (FeS, FeS₂).

В окислении пиррофорных отложений в качестве основных рассматривают следующие реакции (1.5), (1.6):



В работе Стамма и Моргана [128] представлена реакция влияния самого железа на окисление сульфидов железа (1.7):



При реакциях (1.6), (1.7) происходит образование кислоты, реакция гидратации которой в присутствии воды проходит также с выделением теплоты, что дополнительно подогревает отложения. При этом образование кислоты происходит как в насыщенном, так и в ненасыщенном растворе.

Влияние воды на окисление пиррофорных отложений показано в работах Боярова А.Н. [12], Dou Z. [99] и Li P [112]. Предварительное содержание пиррофорных отложений во влажной воздушной среде приводит к снижению температуры самовоспламенения с 205...220 °С до 180... 210 °С [12]. При подаче сухого воздуха температура сульфидов железа не поднимается выше 35-40 °С, в то время как при подаче влажного воздуха температура пиррофорных отложений может достигать 270... 280 °С [99, 100]. При наличии влаги скорость окисления образцов была более чем в два раза выше, чем у высушенных образцов [131].

Согласно работе [99] окисление сухой сернистой ржавчины воздухом происходит медленно. На рисунке 1.2 показаны три стадии общего окисления сернистой ржавчины (пирофорных отложений). Установлено, что все тепло, генерируемое электрохимической реакцией, способствует испарению воды, активации сульфидов железа и тепловому излучению. С момента, соответствующего минимальному значению двойной производной температуры T в момент времени t , а именно в конце первой стадии быстрого самонагрева до начала второй стадии быстрого нагрева, как реакция электрохимического окисления, так и реакция химического окисления существуют одновременно. Однако доля электрохимических реакций снижается при увеличении химических реакций.

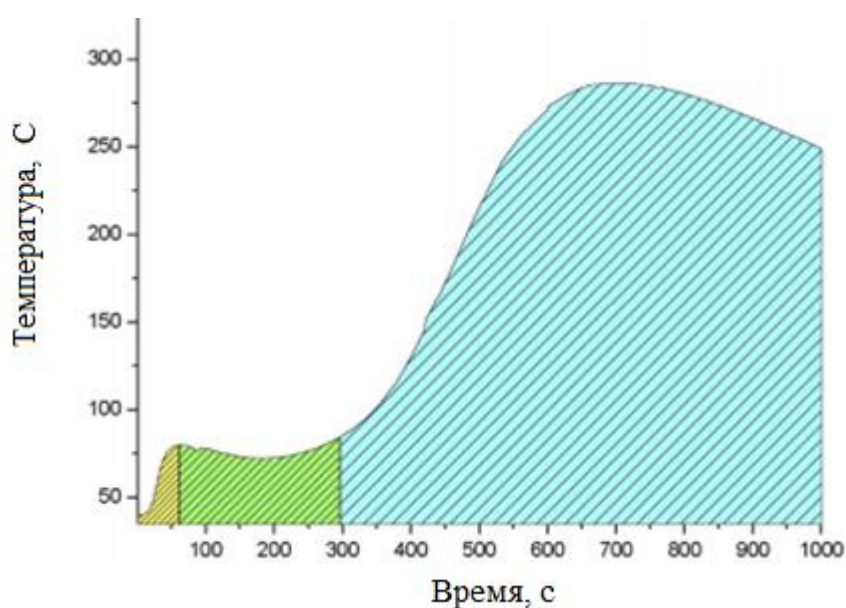


Рисунок 1.2 – Три стадии общего окисления сернистой ржавчины (пирофорных отложений) [99]

Первый этап, окрашенный в желтый цвет, от начала окисления до момента, когда значение двойной производной температуры T по времени t минимально. На этом этапе окисление представляет собой в основном электрохимическую реакцию. Зеленая часть представляет собой вторую стадию, в которой сосуществуют электрохимическая реакция и химическая реакция. Последний этап

начинается с начала второй стадии быстрого самонагрева (синяя часть), и на этом этапе химическая реакция является исключительной (основной) [99].

Как было сказано ранее, пирофорные отложения нагреваются за счет взаимодействия с кислородом воздуха. При снижении концентрации кислорода воздуха скорость реакции окисления пирофорных отложений снижается. Снижение скорости реакции ведет к снижению количества выделяемого тепла. Снижение концентрации кислорода до 10% ведет к резкому увеличению индукционного периода самовозгорания пирофорных отложений, а снижение концентрации кислорода в воздухе до 7% обеспечивает отсутствие возгорания пирофорных отложений [12, 57]. Разбавление газовой среды азотом позволяет снизить концентрацию кислорода и, тем самым, остановить окисление пирофорных отложений [7, 57]. При этом их температура может опуститься до температуры окружающей среды.

Окисление сульфидов железа происходит с изменением их массы, постепенно снижаясь [131].

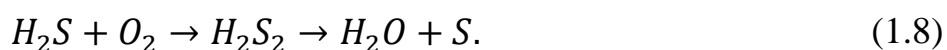
Одним из условий, влияющих на самовозгорание пирофорных отложений, является их толщина. При их окислении теплота образуется в слое пирофорных отложений и, учитывая пористость отложений и относительно низкий коэффициент теплопроводности, способствует достижению большей температуры в слое. По разным источникам [53] толщина пирофорных отложений, при которой значение выделяемой теплоты превышает значение отдаваемой теплоты, составляет от 1 до 3 мм. В лабораторных исследованиях [12] значение толщины пирофорных отложений, при которой наблюдалось самовозгорание, составляло 5 мм. При толщине от 3 до 5 мм наблюдалось спекание образцов, при толщине менее 3 мм самовозгорания не наблюдалось.

В работе [131] обращено внимание не на толщину образцов, а на их вес: при массе более чем 3 г смеси сульфидов окисление происходило до возгорания независимо от относительной влажности воздуха. Образцы массой 0,5 г окисляются более медленным и контролируемым образом. Контролируемое

окисление как влажных, так и высушенных образцов было кинетически процессом первого порядка в отношении концентрации сульфид-иона.

На активность пиррофорных отложений влияет много факторов: температура окружающей среды, состав, место образования [30, 42, 61]. Одним из факторов, как и для многих веществ, является площадь поверхности. В работе [123] показано, что при увеличении парциального давления сероводорода в агрессивной среде площадь поверхности продуктов коррозии увеличивается. При парциальном давлении сероводорода 0,068 атм. площадь поверхности продуктов коррозии составляет от 30 до 50 м²/г, при увеличении парциального давления в 3 раза площадь поверхности продуктов коррозии составляет 130-140 м²/г. При 0,272 атм. площадь поверхности составляет 220-230 м²/г. При этом образование пленки продуктов коррозии осуществляется по параболическому закону, т.е. на сероводородную коррозию и рост пиррофорных отложений оказывает влияние диффузия сероводорода через саму пленку продуктов коррозии [107, 123]. В работе [8] указано, что при определении удельной поверхности пиррофорных отложений методом тепловой десорбции значение составило 1,5 м²/г.

Образование продуктов окисления сероводорода в толщине пленки сульфидов дополнительно разрушает ее, к тому же, дополнительным деполяризатором в данной реакции может стать побочный продукт окисления сероводорода H₂S по следующей реакции (1.8):



Интересно отметить, что в работе [107] установлено, что увеличение средней скорости коррозии снижает среднюю массу образующейся пленки, хотя при этом скорость образования массы пленки увеличивается прямо пропорционально.

Расположение места образования пиррофорных отложений влияет на их состав. Согласно работе Петрова А.П. с соавторами [61] пиррофорные отложения, которые образовались на более далеком расстоянии от дыхательной арматуры более склонны к самовозгоранию. Также пиррофорные отложения, в которых содержание серы больше, имеют более высокую степень самовозгорания.

Объяснением указанному экспериментальному факту служит следующее. На более далеком расстоянии от дыхательной арматуры концентрация кислорода снижается за счет разбавления парами нефти или нефтепродуктов, а также другими газами [62]. Также пирофорные отложения, образовавшиеся в месте, где происходит смачивание хранящейся жидкостью, покрываются пленкой жидкости. Наличие пленки защищает пирофорные отложения от дополнительной дезактивации [62], тем самым повышая их способность к окислению.

Для исследования опасности пирофорных отложений может использоваться метод, основанный на уравнении теплового баланса (1.9) [63]:

$$P = m\Delta T, \quad (1.9)$$

где: P - адиабатическая скорость самонагрева, $\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$;

m - коэффициент (темп или скорость) охлаждения, c^{-1} ;

ΔT – разность температур наиболее нагретого элемента испытуемой навески материала отложений и окружающей средой при $T_{\text{окр}} = \text{const}$.

В работе [61] была выявлена связь между значениями кинетических параметров эффективной энергии активации E и предэкспоненциального множителя C (1.10):

$$E = 3,91 \ln C + 19,95. \quad (1.10)$$

Аналогичная ситуация наблюдается и в газоуравнительных системах трубопроводов к РВС [63].

В работе [91] с учетом изменения температуры со временем самонагрева и изменения центров активации было выведено уравнение дифференциальных энергий активаций (1.11):

$$E = E_0 + RT_c \ln \theta, \quad (1.11)$$

где: R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$;

T – термодинамическая температура, K ;

θ – молярная доля активных центров;

T_c – температура компенсации – это реальная температура, при которой скорость реакции, и соответствующая ей адиабатическая скорость самонагрева, является

величиной постоянной, не зависящей от эффективной энергии активации E и предэкспоненциального множителя C .

Так как толщина пирофорных отложений влияет на скорость повышения температуры и ее максимальное значение, приведем данные о росте их толщины. В работе [8] указано, что при изъятии пирофорных отложений с внутренней стороны крыши РВС с товарной и сырьевой нефтью примерно за 2 года его эксплуатации толщина пирофорных отложений составила 30-35 мм. Авторами представлена формула определения скорости роста пирофорных отложений с учетом возможной линейности протекания процесса с использованием известного значения скорости коррозии металла (1.12) [8]:

$$V_p = K \frac{\rho_{cm}}{\rho_{ПО} \mu_{Fe}}, \quad (1.12)$$

где ρ_{cm} и $\rho_{ПО}$ – соответственно плотности стали и пирофорных отложений;

μ_{Fe} – средняя по толщине пирофорных отложений массовая доля железа;

K – скорость коррозии металла, мм/год.

Если принять скорость коррозии металла равной 1 мм/год, а $\rho_{cm} = 7,8$ г/см³, $\rho_{ПО} = 0,9$ г/см³, $\mu_{Fe} = 0,3$, то скорость роста пирофорных отложений будет составлять порядка 30 мм/год.

Температура окружающей среды влияет на начальную температуру разогрева пирофорных отложений [42]. Чем выше температура окружающей среды, тем меньше разница, которую необходимо сократить для достижения температуры самовозгорания, к тому же скорость химических реакций возрастает при более высокой температуре. Однако отмечаются данные и о случаях пожара при отрицательной температуре (-20 °С). Так с 2000 по 2018 гг. зарегистрировано 2 пожара в феврале, один в марте [5].

В литературе [42] указано, что особую опасность представляют пирофорные отложения, которые насыщены тяжелыми нефтепродуктами и маслами. Хотя анализ пожаров на РВС от самовозгорания пирофорных отложений показывает обратную ситуацию: в РВС, где хранятся светлые нефтепродукты процент пожаров

больше, чем при хранении мазута и битума [60]. Однако ситуация с пожарами на РВС с нефтью и с бензинами одинакова.

В работе Швыркова С.А. [93] показано, что в период с 1950 по 2006 гг. произошло в общем 140 случаев квазимгновенных разрушений РВС. Из них 16,4% случаев приходится на разлив продукта при относительно небольшой степени заполнения РВС (1/5 часть). В этот процент также входят пожары от самовозгорания пирофорных отложений.

Для защиты от самовозгорания пирофорных отложений существуют следующие способы:

- дегазация (пропаривание) для снижения концентрации горючих паров и кислорода [49, 71];
- применение ингибиторов [68, 43] и флегматизирующих составов [57];
- применение окислителей [54, 76, 95, 96] и дезактиваторов пирофорных отложений [69, 70].

Следует отметить, что для защиты от самовозгорания пирофорные отложения при удалении доставляют в безопасное место и уничтожают [14]. Одним из способов безопасного размещения пирофорных отложений является погружение их в воду.

К основному способу защиты от самовозгорания пирофорных отложений относится предварительная дегазация РВС с помощью пропаривания [71]. Применяются различные вариации такого способа. Например, одной из вариаций служит пропаривание, заполнение водой и медленный слив ($\sim 1 \text{ м}^3/\text{ч}$). Другая вариация заключается в пропаривании с дополнительной подачей паровоздушной смеси, где содержание кислорода колеблется в пределах 3-8 %, что позволяет постепенно окислять пирофорные отложения [54]. Недостатками этих способов является длительность процесса наряду с использованием оборудования.

Имеется способ заполнения паровоздушной среды РВС инертным газом (азотом) с помощью мембранной установки [8, 57]. В результате использования данного способа снижается скорость коррозии за счет удаления агрессивной среды

из паровоздушного пространства резервуара. Пирофорные отложения в этом случае образоваться не успевают. Дополнительным достоинством указанного способа является то, что образующийся в паровоздушной среде азота сульфид железа является менее пирофорным, т.к. представлен, в основном, моносulfидом железа [94]. Однако недостатком данного способа является необходимость оборудования РВС мембранными установками (основной и резервной), а также ресиверами, что затрудняет широкое распространение данного способа в промышленности.

К одному из способов защиты от самовозгорания пирофорных отложений относится их дезактивация. Дезактивация пирофорных отложений осуществляется с помощью их предварительной обработки различными веществами. В качестве окислителей используют перманганат калия KMnO_4 [96], сульфоксиды [76], 5-10%-ный водный раствор бихромата калия [54], пероксосоединения хрома (VI) [11, 95]. Также предлагается использование биологической дезактивации пирофорных отложений с помощью тионовых бактерий [96], однако, отмечается, что данное направление недостаточно изучено, требует дополнительной проработки, и необходимо не допускать полного ферментативного окисления восстановленных соединений серы бактериями.

1.3 Сероводородная коррозия

В результате коррозии срок эксплуатации оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов, в том числе топочного мазута и прямогонного бензина, значительно сокращается. Согласно [120] расходы, возникающие из-за коррозионного разрушения, оцениваются примерно от 3% до 5% валового национального продукта промышленно развитых стран. Общие ежегодные расходы из-за коррозии в нефтяной и газодобывающей промышленности оцениваются в 1372 млн. \$.

Причин и типов коррозий, возникающих в технологическом процессе хранения нефти и нефтепродуктов много. Основные формы включают в себя

углекислотную коррозию, сероводородную, кислородную, гальваническую (электрохимическую), щелевую, эрозию, микробиологическую коррозию и коррозионное растрескивание под напряжением [75]. В данной работе рассматривается сероводородная коррозия, как основная причина образования сульфидов железа – активных компонентов пиррофорных отложений. В работе [120] указано, что несмотря на то, что коррозия в нефтяной промышленности имеет несколько типов, для ее протекания должен присутствовать электролит. Так, например, сухой сероводород не оказывает на металл никакого воздействия, но стоит только добавить в его среду воду, инициируется реакция коррозии [79]. Также в источниках [47, 73] указывается, что при сероводородной коррозии преимущественно протекают электрохимические процессы.

Причинами и основными факторами, влияющими на характер и скорость протекания процесса коррозии оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов, являются состав и свойства нефти и содержащиеся в ней пластовая воды и агрессивные газы и примеси [75], такие как сероводород (H_2S), углекислый газ (CO_2), кислород (O_2) и др. Содержание сероводорода в конденсате может достигать 250-500 мг/л. Также содержание сероводорода в нефтепродукте определяет его содержание в паровоздушном среде над поверхностью жидкости, так при содержании сероводорода в жидкой фазе прямогонного бензина от 0 до 300 мг/кг его концентрация в газовой фазе соответствует значением от 0 до 10000 мг/кг и более. В мазуте при содержании в жидкой фазе от 2 до 100 мг/кг в газовой среде его содержание может принимать значения до 30000 мг/кг [80].

Содержание в нефти других компонентов также оказывают влияние на коррозионную активность. Так, например, содержание азотистых соединений в нефти может оказать ингибирующее свойство, так как многие из них используются в качестве ингибиторов коррозии, бактерицидов и флотореагентов [16]. Наличие, либо же отсутствие сероводорода в нефти очень сильно влияет на коррозионный процесс, несмотря на наличие в нефти других коррозионно-активных агентов [16].

Снижение в паровоздушной среде РВС концентрации кислорода ниже 6,8 % об. позволяет снизить скорость возникновения локальной коррозии в 2-2,5 раза [94].

Содержащиеся в нефти некоторые серосодержащие соединения типа R-SH (тиолы, меркаптаны) могут взаимодействовать с металлами с образованием тиоэфиров – меркаптидов [15]. Образование меркаптидов возможно и с другими металлами, например, никель, кобальт, ввиду этого использование легированных сталей с добавлением никеля для хранения нефти и нефтепродуктов не является целесообразным.

Скорость коррозии определяется несколькими способами: применением коррозионных зондов и замером толщины стенок РВС. Данные, полученные с использованием коррозионных зондов, могут не совпадать с коррозионными процессами, происходящими на стенке РВС [16]. Скорость коррозии в РВС, где хранится сероводородсодержащая нефть – от 0,5 до 1,5 мм/год, в то время как при хранении слабоагрессивной нефти – от 0,2 до 0,5 мм/год. Учитывая язвенную и локальную коррозию скорость необходимо увеличивать в 2-3 раза.

Акцентируя внимание именно на содержании сернистых соединений в нефти, можно отметить следующее [15]: в сырой нефти с содержанием сернистых соединений 1,3% скорость коррозии стали марки «Сталь 3» – 0,008 г/(м²·ч), технического алюминия – 0,0005 г/(м²·ч). Если увеличить содержание сернистых соединений до 3,2%, то скорость коррозии стали соответственно увеличивается до 0,055 г/(м²·ч), 0,012 г/(м²·ч). В продуктах переработки нефти коррозионная активность также сохраняется. Скорость коррозии разнится в зависимости от среды, с которой соприкасается металлическая стенка РВС. При условном разделении среды на газовоздушную, среднюю (жидкую) и нижнюю, где содержится пластовая вода, скорости коррозии при хранении агрессивной нефти с Ишимбайского месторождения и слабоагрессивной с Туймазинского распределяются следующим образом: в средней или жидкой среде – не превышает 0,5 мм/год; в нижней – 0,7-10 мм/год; в газовоздушной – достигает 1,0-1,5 мм/год.

При отсутствии сероводорода скорость коррозии находится в пределах 0,5-0,8 мм/год [16].

Начальная скорость коррозии зависит от концентрации сероводорода, однако через 24 ч скорость коррозии определяется уже диффузией сероводорода через образующуюся пленку [26]. При различной концентрации сероводорода в толщине пиррофорных отложений образуются различные продукты коррозии. Поэтому они по-разному оказывают влияние на скорость коррозии [47].

Наличие паров воды усиливает коррозионное действие сернистых газов, таких как сероводород, на стали [15]. При отсутствии влаги сероводород может разрушать никель и медь. В газовой среде влияние влажности среды очень велико. При влажности газовой среды менее 90% коррозионный процесс протекает не так быстро, как при увеличении влажности. При 100% влажности коррозия достигает наибольших значений [47]. В сырой нефти скорость коррозии выше. При проведении коррозионных испытаний (~4000 ч) было определено, что скорость коррозии в товарном и сырьевом РВС соответственно 0,21 и 0,53 мм/год.

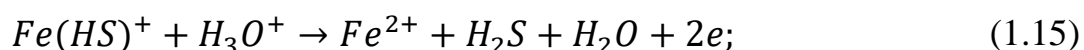
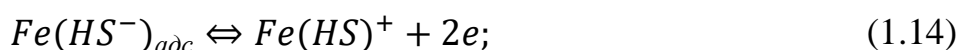
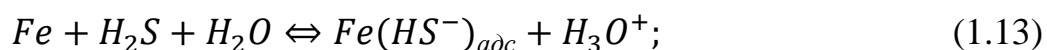
Воздействие сернистых газов также негативно влияет на железобетонные конструкции, в результате взаимодействия образуется двуводный гипс, кристаллы которого по объему в 2,2 раза больше чем исходный объем гидрата оксида кальция, что приводит к возникновению внутренних напряжений и постепенному разрушению конструкции [65]. Так как данная работа связана с РВС, которые изготовлены из стальных конструкций, то в дальнейшем речи о железобетонных конструкциях идти не будет.

Периодичность наполнения и опорожнения РВС также влияет на скорость коррозии ввиду периодического изменения состава газовой среды, насыщения газовой фазы кислородом, ее охлаждения и конденсацией паров воды [16]. Наименьшую скорость коррозии имеют места, постоянно погруженные в нефть. Примерно такие же результаты описаны в работе Сумарченковой И.А. [85], где скорость коррозии при контакте металла с водой в 5 раз ниже по сравнению со скоростью коррозии в газовой фазе.

В данной работе больший интерес проявляется к наличию в нефтепродуктах, а именно в топочном мазуте и прямогонном бензине, серы в виде сероводорода и различных сернистых соединений, таких как сульфиды и меркаптаны (тиолы). Именно от взаимодействия с этими соединениями серы и образуются пиррофорные отложения на внутренней поверхности оборудования для указанных нефтепродуктов в виде троилитов (FeS), пиритов (FeS_2), канзитов, самовозгорание которых зачастую приводит к взрывам и авариям на предприятиях нефтяной промышленности [35, 33, 34, 16]. Примеси, которые содержатся в изучаемых нефтепродуктах, такие как силикаты, соли, сульфидные остатки сами по себе не являются коррозионно-активными, однако, попадая в соответствующие условия, могут ускорить процесс коррозии [16].

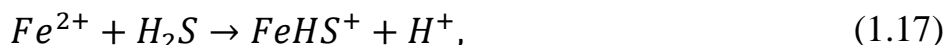
Одной из негативных особенностей сероводорода является стимулирующее влияние на кинетику продуктов коррозии (сульфидов железа) и продуктов его диссоциации в электролитах (ионы сульфидов и гидросульфидов) [16]. В источнике [73] указываются границы разности потенциалов 0,2-0,4 В. Такая способность сульфидов железа способствует более скорому разрушению нефтегазового оборудования. Помимо образования гальванических пар, происходит также наводороживание стали, о котором упоминалось в разделе 1.2, что делает элементы оборудования более хрупкими [73, 64].

В результате сероводородной коррозии происходит выделение катиона водорода (протона) или катиона гидроксония (1.13)-(1.16) [79]:



Согласно источнику [41], выделение протона способствует увеличению скорости коррозии. Также при образовании кислой среды ($pH < 4$) начинают образовываться продукты коррозии, которые способны к растворению, что способствует увеличению диффузии газа через их пленку.

Образование более кислой среды осуществляется в результате следующей реакции (1.17) [79]:



что способствует высокой ионизации металлической подложки и, соответственно, увеличению скорости коррозии.

Образование водорода дополнительно оказывает влияние на образование серосодержащих соединений (1.18):



что ведет к дополнительной интенсификации процесса коррозии [47].

В работе [117] показано влияние различных модификаций сульфида железа на коррозионную активность. В частности, пирротин ($Fe_{0,875}S$) и марказит ($FeS_{1,965}$) не вызывают дополнительной коррозионной активности, а образующиеся троилит (FeS), свободная сера, кансит (Fe_9S_8), пирит (FeS_2) вызывают [130]. Скорость коррозии может изменяться из-за толщины пленок, рост которых определен различными законами: линейным, параболическим, логарифмическим или более сложным (уравнение Эванса) [47, 78]:

Известно, что на скорость коррозии может влиять соотношение молярных объемов продуктов коррозии $V_{ПК}$ и металла V_{Me} ($V_{ПК}/V_{Me}$). При значении $V_{ПК}/V_{Me} < 1$ образуется рыхлая пленка, которая не способна образовать плотный защитный слой. Достаточно удовлетворительными защитными свойствами обладает пленка, имеющая $V_{ПК}/V_{Me} = 1,8-2,0$. Следует отметить, что это не основной показатель. На защитную способность пленки также влияют адгезия к подложке, пластичность самой пленки и другие факторы. В случае когда $V_{ПК}/V_{Me} \gg 1$, и отсутствует достаточная пластичность образующейся пленки, то она довольно быстро разрушается [47, 78]. В высокотемпературном технологическом процессе при воздействии сероводорода образуются продукты коррозии с $V_{ПК}/V_{Me} = 2,5-4,0$, растрескивание которых начинается со значения 0,25 мм. Они довольно плохо защищают металл от контакта с сероводородом. В результате такого развития событий закон роста пленок близок к линейному [47].

Из различных модификаций сульфида железа защитными свойствами против сероводородной коррозии обладает FeS_2 (пирит, марказит). Канзит (Fe_9S_8) защитными свойствами почти не обладает.

Температура технологического процесса оказывает влияние на скорость коррозии, т.к. коррозия сама по себе является химической реакцией. Так для сталей увеличение температуры от 150 до 550 влечет увеличение скорости коррозии по параболическому закону [47].

В работе [16] рассмотрена зависимость скорости коррозии от времени экспонирования образцов. При экспонировании до 500 ч скорость коррозии постепенно уменьшается ввиду образования на поверхности металла темной сульфидной пленки. По мере дальнейшего экспонирования образцов пленка утолщается, начинает разрыхляться и скорость коррозии увеличивается до $1,5 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$

Аналогичная ситуация описана и в работе [117], где показано, что контакт стали с сероводородом, растворенном в воде, способствует постепенному снижению скорости коррозии. Однако появление в растворе NaCl в 5% массовой концентрации постепенно увеличивает скорость коррозии. В работе [117] с помощью рентгеноструктурного анализа показано, что в случае раствора хлорида натрия образование пиритовой модификации сульфида железа, уменьшающей скорость сероводородной коррозии, выражено слабее.

При исследовании коррозии в высокопрочных сталях, на примере стали 30ХГСНА [1], предельная текучесть которых более 140 МПа, было определено, что развитие трещин и скорость коррозии под напряжением в кислой среде увеличивается с повышением концентрации кислот. Введение анионов хлора в раствор серной кислоты замедляет процесс коррозии ввиду адсорбирования их на поверхности стали и вытеснения анионов (SO_4^{2-}). В среде с присутствием сероводорода в углеводородной фазе рост скорости коррозии также значительно увеличивается после 600 ч экспонирования образцов [16].

1.4 Способы защиты РВС от пиррофорных отложений, образующихся в результате сероводородной коррозии

Проблемы коррозии и образования пиррофорных отложений не уходят на второй план. В области предотвращения коррозии и образования пиррофорных отложений в нефтяной и газовой промышленности в настоящее время существуют следующие технические возможности: катодная и анодная защиты, выбор коррозионностойкого материала (конструкции), использование химических средств, а также нанесение внутренних и внешних покрытий.

К основным способам защиты РВС от пиррофорных отложений, образующихся в результате сероводородной коррозии, относятся [52, 119, 120]:

- применение антикоррозионных защитных покрытий;
- применение коррозионностойких конструкционных материалов;
- использование технологических методов снижения коррозионной агрессивности хранимых нефти и нефтепродуктов в резервуарах;
- добавление в нефтепродукты ингибирующих средств.

Антикоррозионная защита начинается с применения технологических методов снижения коррозии.

Одним из важнейших способов этой защиты заключается в недопущении смешивания различных типов нефти (например, сероводородсодержащую и нефть без содержания сероводорода), что часто нарушают нефтяники.

Герметизация резервуаров с помощью газоуравнительных систем считается эффективным мероприятием по снижению коррозионной агрессивности паровоздушного пространства всех резервуаров (за исключением имеющих понтоны и плавающие крыши) [52].

В резервуарах также устанавливаются сигнализаторы напора, которые при достижении минимально допустимого давления в резервуарах могут подать сигнал на отключение компрессора, что предотвращает образования вакуума в резервуарах при их опорожнении и исключает попадание в них воздуха. Важно отметить, что при сборе и оперативном хранении сероводородсодержащей нефти в

резервуарах, предотвращение попадания атмосферного воздуха внутрь позволяет дополнительно предупредить самовозгорание пирофорных отложений [52].

Даже небольшое снижение концентрации кислорода в поступающем в резервуар воздухе может предотвратить самовозгорание отложений при очистке и разгерметизации резервуаров [8, 52]. На основе этого применяется использование инертных газов, в частности для экономии средств используют азотную подушку под давлением 50-500 мм. вод. ст., которая снижает содержание кислорода и препятствует образованию элементарной серы.

К технологическим методам снижения коррозионной агрессивности хранимой в резервуарах нефти относится предварительное отделение газа от нефти в сепарационных установках [98], а также применение коррозионностойких материалов.

Удаление агрессивных компонентов среды основано на физических и химических процессах и явлениях [97]:

1) удаление кислорода и других окислителей путем добавления поглотителей (гидросульфит натрия, сульфит или гидразин), термической деаэрацией, перегонкой или насыщением жидкости инертным газом (например азотом);

2) удаление сероводорода, кислот, углекислоты, добавлением и нейтрализацией или гидроксида кальция или натрия;

3) удаление входящих в раствор солей обработкой перегонкой или ионообменными смолами;

4) применение фильтрационных или абсорбционных способов к агрессивным компонентам и твердым частицам из воды, воздуха, газа;

5) осушка воздуха силикагелем или другим поглотителем влаги.

На антикоррозионной способности некоторых веществ мы останавливались выше. Для борьбы с коррозией РВС изготавливают из других материалов, например, из коррозионностойкого стеклопластика [39]. Однако объемы данных РВС значительно меньше объемов металлических РВС. Максимальное значение объема резервуара из стеклопластика 8000 куб. м. Пожарная опасность данных РВС

описана недостаточно. Поэтому сведения для описания процессов хранения и образования пиррофорных отложений в таких РВС отсутствуют.

Довольно сильные защитные свойства от воздействия сероводорода имеет алюминий и его сплавы [73]. Однако использование алюминия для хранения больших объемов жидкостей ограничено его пределом прочности по сравнению со сталью.

Метод противокоррозионной защиты способом нанесения защитных покрытий является универсальным и относится к основным методам защиты. При надлежащем применении защитных покрытий обеспечивается противокоррозионная защита всех зон резервуара. Для ее применения необходима разработка и применение разнообразных технологий. Наиболее перспективными в отношении надежности являются металлополимерные покрытия. Срок эксплуатации таких покрытий увеличивается в несколько раз [118].

Применение ингибирующих средств направлено на увеличение поляризуемости электродных процессов [32]. Увеличение защитной способности ингибиторов можно повысить введением в раствор кислоты неорганических анионов. Есть сведения о применении аминов в качестве ингибирующих средств, которые в особо кислой среде являются малоэффективными ингибиторами, а в присутствии сероводорода проявляют хорошие защитные способности [79]. Такой эффект объясняется образованием на поверхности металла относительно прочного соединения $Fe(H-S-R)$, которое, в свою очередь, не участвует в катодном процессе и мешает протеканию анодного процесса.

Т.к. в нефти растворено большое количество газов, так, например, помимо сероводорода углекислый газ CO_2 , кислород O_2 , то их одновременное воздействие увеличивает скорость коррозии. Увеличение содержания CO_2 меняет структуру продуктов коррозии, что способствует разрушению пленки продуктов коррозии [47]. Дополнительное воздействие кислорода в кислой среде снижает эффективность ингибиторов [19]. Увеличение концентрации ингибитора снижает воздействие кислой среды на металл, оставляя только воздействие кислорода. Это

показывает, что многие ингибиторы оказывают точечное защитное воздействие, оказывая влияние на конкретный агрессивный агент, редко обладают широким защитным спектром.

Для использования ингибиторов необходимо учитывать некоторые особенности. Одной из них является температурный максимум. Существует такой температурный максимум, при котором адсорбция ингибитора максимальна, и при снижении температуры адсорбция уменьшается, а при последующем увеличении температуры возникает даже процесс десорбции ингибитора [19]. Для большинства исследованных ингибиторов температурный максимум лежит в пределах 60-80 °С, что говорит о том, что при использовании ингибиторов в среде нефти и нефтепродуктов их эффективность используется не полностью, т.к. повышенная температура поддерживается только для РВС с мазутом для снижения вязкости.

Применение ингибиторов коррозии для защиты отдельных зон резервуаров имеет пока относительно небольшой объем по сравнению с другими методами противокоррозионной защиты ввиду больших расходов на применение ингибиторов. Это обуславливается большими объемами нефтяной промышленности. Исключение делается для очистных резервуаров, в которых направляется подготовленная сточная вода промыслов. Одним из условий является ингибирование направляемой воды для всей системы утилизации промышленных сточных вод.

Наиболее эффективно и экономично ингибиторами защищаются кровля и верхние пояса резервуаров. Эффективность летучих ингибиторов увеличивается при сочетании с пленкообразующими ингибиторами. Это обуславливает их применение в аварийных резервуарах, которые из-за вывода из эксплуатации покрываются внутри ржавчиной или взрывоопасными пирофорными отложениями [52].

Применение лакокрасочных покрытий является наиболее распространенным способом защиты конструкционных материалов резервуаров от воздействия коррозионной среды. Качество подготовки поверхностей перед окраской влияет на

свойства и долговечность лакокрасочных покрытий. Наличие жировых загрязнений снижает смачиваемость защищаемой поверхности, что в свою очередь снижает адгезию покрытия с поверхностью. Наличие окалины и влаги под покрытием может способствовать возникновению электрохимической коррозии [29].

Выбор лакокрасочного покрытия должен осуществляться с учетом стойкостью к воздействию нефтепродукта, воды и атмосферного воздуха, чтобы его применение не сказалось на качестве нефтепродукта [29].

Видов применяемых покрытий достаточно много, например, синтетические кислородосодержащие кремнийорганические полимеры – полиорганосилоксаны – имеют стойкость к термическому воздействию, а также отличаются высокой прочностью. Термическая стойкость полиорганосилоксанов связана с энергией связи между атомами кремния и кислорода (370 кДж/моль), в молекулах обычных полимеров энергия связи между атомами углерода составляет 245 кДж/моль [29].

Одним из предложенных антикоррозионных составов является патент №2171822 от 02.06.1998 на антикоррозионный материал, состав которого основан на эпоксидной диановой смоле, толуоле и отвердителе, отличающийся тем, что в состав дополнительно включены диоктилфталат, бутилат натрия в виде 20%-ного раствора в бутаноле, нефтеполимер «Асмол» и технический углерод [55]. Также существуют составы, которые направлены на преобразование продуктов коррозии путем химической поверхностной обработки металлических материалов. В этом случае поверхность металлов обрабатывают кислыми водными растворами, содержащими фосфаты [57]. Существуют состав, содержащий оксиэтилендифосфоновую кислоту (ОЭДФ), лигносульфонаты (ЛСТ) и воду, отличающийся тем, что он дополнительно содержит сульфонат-порошок, представляющий собой побочный продукт синтеза производства сульфонатов и имеющий в своем составе натриевые соли алкилсульфоновых кислот [56].

Также применяют дозирование ингибитора коррозии перед насосами, которые производят периодическую откачку продукции из резервуаров по мере их заполнения. [58].

Имеются сведения о том, что лакокрасочные покрытия не позволяют в достаточной степени защитить металл от диффузии газов и воды [40]. Проникновение воды и газов происходит в таком количестве, что разрушает стальную подложку. В работе [85] приведены данные, в которых указано, что скорость локальной коррозии под покрытием в 2-2,5 раза выше, чем на незащищенных образцах. Также в работе [8] говорится о том, что применение защитных покрытий только сдвигает начало процесса формирования пиррофорных отложений, однако поражение больших участков наблюдается уже через год.

Разновидностей лакокрасочных покрытий довольно много. Только по типу основного связующего их выполняют на основе поликонденсационных, полимеризационных соединений, природных эфиров целлюлозы [119]. Наиболее широко для защиты оборудования в нефтегазовой отрасли используют поликонденсационные покрытия, которые в свою очередь делятся на:

- алкидноуретановые
- полиуретановые
- кремнийорганические
- эпоксидные и др. [73].

Кремнийорганические покрытия имеют достаточно высокие антикоррозионные свойства, кроме того они более термостойкие по сравнению с органическими покрытиями за счет большей энергии связи между атомами [29]. Однако адгезия к подложке у данных покрытий меньше, чем у тех же самых, эпоксидных и полиуретановых покрытий [66, 73], из-за чего химическая инертность кремнийорганических покрытий, бывает, сходит на «нет».

Эпоксидные порошковые краски представляют собой смесь эпоксидной смолы, отвердителя, ускорителя процесса связывания. К преимуществам эпоксидных покрытий относятся стойкость к воздействию повышенных

температур, высокая адгезия, низкая проницаемость кислорода, химическая стойкость. Не требуется предварительное грунтование поверхности металла перед нанесением эпоксидных покрытий [66]. Однако необходимо учитывать быстрое отверждение эпоксидных смол при использовании отвердителя, либо их нанесение на оборудование, имеющее температуру 160-200 °С, что сложно осуществить при сборке РВС, либо при нанесении на внутреннюю поверхность РВС.

В работах [9, 87, 90] предлагается в качестве тепловой защиты использовать пенополиуретановый вспененный материал. Дополнительной функцией такого покрытия является защита от коррозии и образования пиррофорных отложений. Однако плотность такого покрытия должна составлять не менее 80 кг/м³. При применении покрытия меньшей плотности рекомендуют использовать лакокрасочные материалы [9]. Нанесение пенополиуретановой теплоизоляции с внутренней стороны дополнительно увеличивает предел огнестойкости РВС, уменьшает скорость нагрева нефти при горении рядом стоящих РВС [90].

В источнике [48] говорится о часто применяемом ленточном покрытии оборудования, где обращается нефть и нефтепродукты. Ленточное покрытие позволяет снизить скорость коррозии, однако технология его нанесения больше подходит для трубопроводов. Применение таких покрытий в РВС не известно.

Применение полиуретановых покрытий обусловлено их высокой стойкостью к воздействию различных агрессивных агентов (газов, кислот, щелочей, ароматических углеводородов) [73].

Для улучшения защитных свойств покрытий используются различные добавки, пигменты. Так, например для создания стойкости покрытия к высоким температурам, используются такие добавки как, графит, титанат хрома, оксиды хрома, магния, железа (для температур 250-300 °С) и их соли [29]. Применение алюминиевой пудры повышает термостойкость покрытий до 500 °С.

Выводы по 1 главе

В результате анализа литературных источников можно сделать следующие выводы:

- взаимодействующими с кислородом воздуха веществами в пиррофорных отложениях являются сульфиды железа, наличие влаги ускоряет процесс нагрева пиррофорных отложений. Проведенные исследования процесса нагрева пиррофорных отложений учитывали влияние кислорода, влажности воздуха и их толщину. Однако при эксплуатации также оказывает воздействие солнечное излучение и наличие лакокрасочного покрытия на внешней поверхности РВС.

- проведенные исследования показывают, что не всегда используемые покрытия защищают РВС от коррозии и, соответственно, образования пиррофорных отложений. Необходима разработка новых составов для защиты оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов от образования пиррофорных отложений.

Защита стальной подложки лакокрасочными покрытиями также не обеспечивает достаточного качества. Поэтому разработка способа защиты оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов от образования пиррофорных отложений остается актуальной проблемой.

Создание композитных покрытий, снижающих воздействие сероводорода на стальную подложку, является более целесообразным.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Объекты исследования

В ООО «Лукой-Нижегороднефтеоргсинтез» г. Кстово сохраняется проблема борьбы с сероводородной коррозией. Особо остро эта проблема стоит для РВС, в которых хранятся прямогонный бензин и топочный мазут М-100. Указанные резервуары изготавливают из конструкционной стали марки «Сталь3» (далее стали Ст3).

В качестве объектов исследования были выбраны вещества, которые находятся во взаимодействии в системе «РВС – хранящаяся жидкость». Это конструкционная сталь Ст3, прямогонный бензин, топочный мазут М-100, сероводород. Сталь Ст3 является одним из наиболее распространенных конструкционных материалов для РВС. В сплаве Ст3 содержание углерода достигает от 0,14 до 0,22 %, кремния от 0,05 до 0,17 %, марганца от 0,4 до 0,65 %, мышьяка до 0,08 %, никеля, меди, хрома - до 0,3 %, серы и фосфора - до 0,05 и 0,04 % соответственно [23].

Прямогонный бензин (нафта, нефрас) – горючая смесь лёгких фракций углеводородов с температурой кипения в пределах от 33 до 205 °С (в зависимости от примесей). Плотность около 710 кг/м³. Теплотворная способность составляет порядка 10200 ккал/кг (46 МДж/кг, 34,5 МДж/л). Температура замерзания прямогонного бензина составляет –72 °С с использованием специальных присадок [35].

Топочный мазут – жидкий продукт тёмно-коричневого цвета, является остатком после выделения из нефти или продуктов её вторичной переработки: бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350 – 360 °С. Мазут представляет собой смесь углеводородов (молекулярная масса составляет от 400 до 1000), нефтяных смол (молекулярная масса составляет от 500 до 3000 и более), карбенов, асфальтенов, карбоидов и органических соединений, содержащих металлы (V, Ni, Fe, Ca) [53].

Сероводород – бесцветный газ, является бинарным химическим соединением водорода и серы. Химическая формула – H_2S . Плохо растворим в воде, хорошо – в этаноле. Концентрационные пределы воспламенения в смеси с воздухом составляют 4,5–45 % сероводорода. Растворен в различных количествах в нефти и нефтепродуктах.

2.2 Лабораторная установка для моделирования условий в газовой фазе РВС

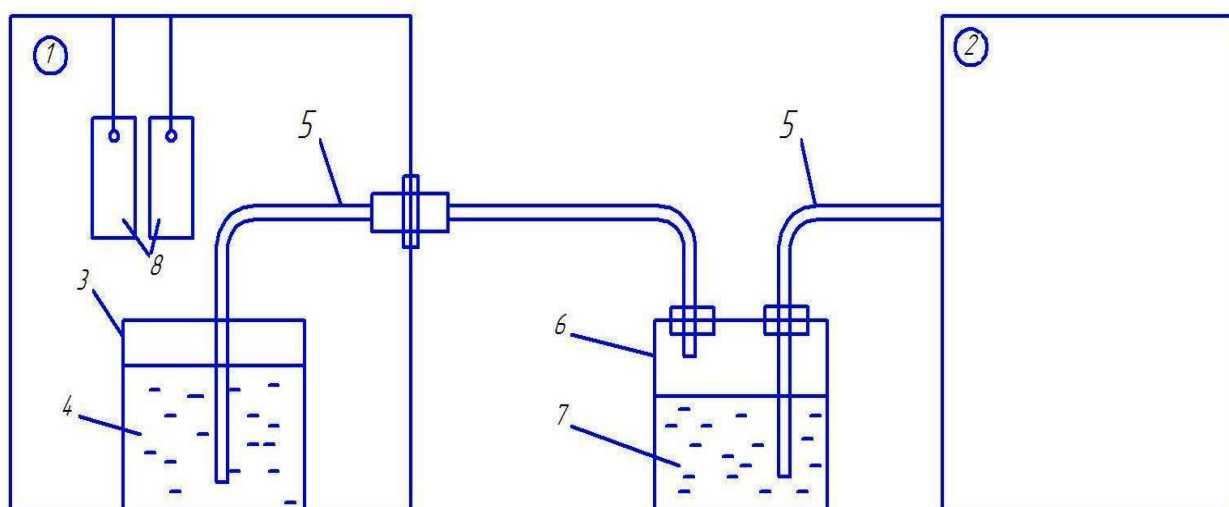
Для моделирования условий хранения прямогонного бензина и топочного мазута необходимо определиться с условиями, которые создаются при этих процессах.. При создании установки учитывались различия скоростей коррозии в газовой и жидкой фазах. Наличие металлических поверхностей резервуара обеспечивается помещением внутрь установки образцов материалов, из которых изготавливают РВС. Наиболее распространенным материалом является сталь Ст3.

Корпус установки необходимо выполнить из материалов, инертных к органическим жидкостям и агрессивным материалам. В данном случае наиболее подходящие материалы – стекло, ПВХ, полиэтилен, оргстекло.

Газовая среда в РВС состоит из нескольких компонентов: смеси воздуха, паров исследуемых нефтепродуктов, а также газов, которые испаряются из нефти нефтепродуктах. Содержание кислорода в газовой среде РВС колеблется в пределах от 10 до 21 % об, инертных газов 48,4 % об. (азот, углекислый газ), горючие газы и пары (сероводород, углеводородные газы и пары углеводородов) – 41,1% об. [12].

Наличие в газовой фазе паров прямогонного бензина и топочного мазута обеспечивается помещением внутрь установки емкости с исследуемой жидкостью, а также опусканием газоотводящей трубки в объем жидкости для ее барботирования пузырьками газа.

Принципиальная схема созданной лабораторной установки с обозначениями представлена на рисунке 2.1.



1 – корпус установки; 2 – емкость с сероводородом; 3 – емкость с нефтью или нефтепродуктом; 4 – нефтепродукт; 5 – газоотводная трубка; 6 – промежуточная емкость с водой; 7 – вода; 8 – образцы.

Рисунок 2.1 – Принципиальная схема установки для моделирования условий в паровоздушной фазе РВС

Корпус 1 установки, как было выше сказано, состоит из инертного материала. От источника сероводорода 2 идет газоотводная трубка 5 в емкость 3 с изучаемым нефтепродуктом через промежуточную емкость с водой 6. Газ подается по газоотводной трубке 5 в установку. Объем поступающего в установку газа регулируется с помощью расходомера. Концентрация сероводорода ϕ_{H_2S} в установке рассчитывалась по формуле (2.1):

$$\phi_{H_2S} = \frac{V_{H_2S}}{V_y} \quad (2.1)$$

где: V_{H_2S} – объем поступающего газа (сероводорода) в установку, м³;

V_y – объем установки, м³.

Находящиеся в установке образцы 8 подвергались воздействию агрессивного газа, в результате чего на них образовывались продукты коррозии.

В качестве источника сероводорода применяли химическое получение сероводорода в аппарате Киппа по реакции (2.2):



В собранном виде установка представлена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Лабораторная установка для моделирования условий в газовой фазе ПВХ

2.3 Исследование элементного состава продуктов коррозии

Продукты коррозии, которые образовались на коррозионных поверхности образцов стали, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH фирмы «Tescan» (Чехия) с приставкой для элементного анализа. С помощью микроскопа были выполнены фотографии поверхности продуктов коррозии, оценены размеры их частиц, выполнен элементный анализ.

Элементный состав продуктов коррозии, полученных в лабораторной установке, проводился для сравнения их состава с составом пирофорных отложений из резервуаров для хранения прямогонного бензина и топочного мазута. Как было указано ранее (раздел 1.2), способность пирофорных отложений самовозгораться обусловлена образованием в них сульфидов железа различного строения. Ограничение диаметра образца проводилось фиксацией продуктов коррозии на сетке. Диапазон энергий первичных электронов составил 0-17,5 кэВ.

2.4 Исследование самонагрева пирофорных отложений

Образовавшиеся продукты коррозии исследовались на способность к самонагреванию. Основной процесс нагревания пирофорных отложений должен идти в три стадии. Первая – стадия быстрого нагрева (соответствует окислению сульфидов железа в промежутке от температуры окружающей среды до 75 °С). Вторая – стадия медленного разогрева (часть выделяемой теплоты идет на испарение свободной и химически связанной влаги, происходит в промежутке температуры от 75 до 115 °С). Третья – стадия разогрева за счет химических реакций (наблюдается в промежутке температуры от 116 °С до их самовозгорания). Данный трехстадийный процесс самонагрева пирофорных отложений описан в работе Боярова А.Н. [12], также подтвержден зарубежными исследователями [99].

Исследование самонагрева полученных продуктов коррозии проводили в лабораторных условиях путем подачи воздуха в емкость с подготовленными образцами продуктов коррозии. Температуру продуктов коррозии снимали путем размещения термопар типа КТХА, характеристики термопары представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика термопары типа КХТА

Наименование параметра	Значение
Диапазон температур	от -40 до 1350 °С
Погрешность	не более 1,1 °С
Толщина наружного диаметра	1,5 мм
Показатель тепловой инерции	1 с

Для определения теплофизических параметров окисления продуктов коррозии применяли термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующую калориметрию, которые проводили на термическом анализаторе SETSYS Evolution 16 фирмы «Setaram Instrumentation» (Франция), характеристики термического анализатора представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристика термического анализатора SETSYS Evolution 16

Наименование параметра	Значение
Диапазон температур	от комнатной до 1600 °С
Печь	графитовый нагреватель
Термопара для регулировки температуры	Тип S Pt/Pt-Rh 10%
Точность	±0,8%
Датчик давления	до 10 мбар / 1,6 бар

Использовались газы: аргон высокой чистоты (ГОСТ 10157-79) (содержание 99,998 %), кислород технический (ГОСТ 5583-78) (содержание не менее 99,5 %). Использовались DSC датчик, температурный диапазон работы от -50 до 1000 °С.

2.5 Определение скорости коррозии

Исследование скорости коррозии проводилось в соответствии с методикой, утвержденной ГОСТ 9.908-85 [24] и ГОСТ Р 9.905-2007 [25].

Одним из показателей коррозии является потеря массы на единицу площади поверхности Δm , кг/м², показывающая на сколько изменилась масса образца в ходе экспонирования в установке. Потеря массы на определяется по формуле (2.2) [24]:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S} \quad (2.2)$$

где: m_0 – масса образца до испытаний, кг;

m_1 – масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, кг;

S – площадь поверхности образца, м².

Изменение массы на единицу площади поверхности можно представить как изменение размера образца в результате коррозии на определенное значение толщины, обобщив его на весь образец используя его плотность. Изменение размеров образца ΔL определяется, как правило, прямыми изменениями. Однако в нашем случае использовался плоский образец, и данный показатель определялся по формуле (2.3):

$$\Delta L = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (2.3)$$

где: ρ – плотность, кг/м³.

Главным показателем, который характеризует скорость разрушения образца под действием агрессивной среды является скорость равномерной коррозии v , г/(м²·ч), показывающая разрушение массы образца на единицу площади в единицу времени. Скорость равномерной коррозии определялась по формуле (2.4) [24]:

$$v = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (2.4)$$

где: Δm – масса убыли (прибыли), г;

S – площадь поверхности образца, м²;

t – время экспонирования, ч.

Для удобства пользовались глубинным показателем коррозии P , который переводит массу образца, подвергнувшуюся коррозии в линейный размер. Это позволяет определить изменение толщины образца с течением времени, что позволяет применять данные на РВС, где основным показателем его стальной

стенки является не масса, а толщина. Глубинный показатель коррозии определялся по формуле (2.5):

$$П = 8,76 \frac{v}{\rho} \quad (2.5)$$

где: ρ – плотность, г/см³;

v – скорость равномерной коррозии, г/(м²·ч);

8,76 – коэффициент, позволяющий перевести единицы измерения г/(м²·ч) в мм/год.

Определение массы образцов осуществлялось на аналитических весах AND GR-200 1 класса точности с внутренней калибровкой. Наибольший предел взвешивания 210 г, дискретность 0,1 мг.

2.6 Исследование состава и структуры продуктов коррозии

Скорость коррозии имеет различные значения в зависимости от времени экспонирования образцов, что может объясняться образованием плотных структур сульфида железа. Для установления состава и структуры полученных продуктов коррозии был использован рентгенофазовый анализ. Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре XRD 6000 фирмы «Shimadzu Corporation» (Япония).

Полученные дифрактограммы сравнивались с базой данных PDF2 международного комитета JCPDS от 1999 г.

2.7 Методики подготовки поверхности образцов стали и нанесения композитных составов

Во всех видах испытаний в качестве материала образцов применялась малоуглеродистая сталь Ст3. Образцы готовились размерами 100×40×4 мм. Подготовка образцов включала в себя ручную чистку абразивной шкуркой с последовательным применением наждачной бумаги Р60, Р100, Р120 и очистку поверхности от жировых отложений путем обработки поверхности растворителем (Растворитель универсальный №1).

Для приготовления матрицы защитных композиций в 100 масс. ч. полиуретановой смолы при постоянном перемешивании вводили с помощью дозатора 20 масс. ч. растворителя Р-4, 26 масс. ч. отвердителя и необходимое количество наполнителя.

Приготовление защитных композиций на основе акриловой эмульсии проводилось аналогично.

Нанесение защитных композиций на стальные образцы производили при помощи кисти. Защитные композиции сушили в естественных условиях (средняя температура составила 20 °С) при относительной влажности воздуха 55-60% в течение 10 дней. Толщина покрытия во всех случаях составляла 100-130 мкм.

2.8 Методики оценки адгезии защитных покрытий к поверхности образцов

Оценку адгезии проводили в соответствии с ГОСТ 32299-2013 [21], ГОСТ 32702.2-2014 [22].

В соответствии с ГОСТ 32299-2013 на пластинки для испытаний одинаковой толщины и текстуры окрашиваемой поверхности наносили испытуемые композиции. Цилиндрические заготовки диаметром 19 мм приклеивали непосредственно к поверхности покрытия с помощью клея (цианакрилат).

На склеенных образцах после отвержения клея осторожно с помощью режущего устройства обрезали клей и покрытие по окружности заготовки, прорезая до поверхности образца, и испытывали на отрыв (растяжение), измеряя усилие, необходимое для отрыва покрытия от защищаемой поверхности. Испытание на отрыв проводили на адгезиметре ОНИКС-1.АП.

Результатом испытания являлось усилие отрыва, необходимое для нарушения адгезии или когезии в испытуемом покрытии.

Прочность при отрыве σ , МПа, рассчитывали по формуле (2.6):

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{283}, \quad (2.6)$$

где σ – прочность при отрыве, МПа;

F – разрывное усилие, Н;

A – площадь заготовки, мм².

Также определяли характер разрушения в соответствии с п. 9.5.2 [26]. Проводили визуальный контроль поверхности отрыва для установления типа разрушения. Условные обозначения разрушений:

A – когезионное разрушение окрашиваемой поверхности;

A/B – адгезионное разрушение между защищаемой поверхностью и слоем покрытия;

B – когезионное разрушение слоя покрытия

B/C – адгезионное разрушение между защищаемой поверхностью и слоем покрытия;

C – когезионное разрушение слоя клея.

В соответствии с ГОСТ 32702.2-2014 [22] на стальные образцы для испытаний одинаковой толщины и текстуры защищаемой поверхности наносили разработанные композиции. Сопротивление систем защитных композитных покрытий адгезионному или когезионному разрушению определяли методом X-образного надреза и оценивали по качеству, используя шкалу от 0 до 5 баллов (от минимального до максимального разрушения), приведенную в приложении А [16].

Для метода X-образного надреза делали два надреза под углом друг к другу в форме буквы «X». Надрезом прорезали покрытие до защищаемой поверхности, используя хорошо наточенный режущий инструмент (однолезвийный режущий инструмент). Длина надреза составляла от 40 до 45 мм, угол пересечения надрезов составлял от 30° до 45°. На место надреза накладывали липкую ленту и пальцем от центра липкой ленты разглаживали ее вдоль острых углов, плотно прижимая к покрытию. По истечению времени 5 мин липкая лента удалялась за свободный конец. Лента удалялась плавно за 0,5-1,0 с под углом примерно 60° вместе с отслоившимися участками покрытия. В начале новой серии испытаний с катушки с лентой удаляли два полных витка ленты, отматывали и отрезали кусок длиной примерно 75 мм.

Результат данного определения выражают в баллах в соответствии с наблюдаемыми разрушениями.

За результат испытания принимали значение адгезии в баллах, соответствующее большинству совпадающих значений, при этом расхождение между значениями не должно превышать один балл.

Количество определений принимали равным 5, в соответствии с п. 6.5.4 [22], учитывая стандартные размеры РВС объемом 5000 м³, диаметр которого составляет 22,8 м, высота стенки – 11,92 м, соответственно площадь защищаемой поверхности 1669,5 м²..

2.9 Определение структуры и размера частиц наполнителя методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии

Для определения характеристик используемого диоксида титана использовали сканирующую электронную микроскопию и рентгенофазовый анализ. Методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) с использованием микроскопа JEOL JSM-6060LV фирмы «JEOL Ltd» (Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ определяли размеры частиц диоксида титана. Для исследования образца на его поверхность в качестве проводящей пленки напыляли золото.

Для установления структуры кристаллической решетки диоксида титана был использован рентгенофазовый анализ. Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре XRD 6000 фирмы «Shimadzu Corporation» (Япония).

Полученные дифрактограммы сравнивались с базой данных PDF2 международного комитета JCPDS от 1999 г.

Вывод по 2 главе

Таким образом, исследования скорости сероводородной коррозии, а также защитной антикоррозионной способности разработанных композитных покрытий

проводились с использованием комплексного подхода, включающего в себя следующие методы исследования:

- гравиметрический – для оценки скорости глубинной и равномерной коррозии;
- термогравиметрический и дифференциального термического анализа – для оценки поведения продуктов коррозии при различной температуре и при нагревании в различных средах;
- сканирующая электронная микроскопия – для определения состава наполнителей композиционных материалов и оценки размера их частиц, а также для оценки элементного состава продуктов коррозии, исследования их поверхности;
- рентгенофазовый анализ – для определения структуры продуктов коррозии и кристаллической решетки наполнителей композиционных материалов;
- методы X-образного разреза и отрыва – для определения адгезии покрытий к защищаемой металлической поверхности.

ГЛАВА 3 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Исследование процесса самонагрева пирофорных отложений

Исследование самонагревания пирофорных отложений проводили при различной толщине образцов, чтобы посмотреть динамику изменения температуры в зависимости от их толщины. При толщине пирофорных отложений менее 5 мм теплота, выделяемая при их окислении, распространяется в стальную подложку, не позволяя температуре достичь критической температуры [13]. При толщине пирофорных отложений 5 мм и более влияние стальной подложки ослабевает и при такой толщине теплота не успевает полностью рассеяться, аккумулируясь в толщине отложений, поэтому для исследования были подготовлены образцы пирофорных отложений толщины 4, 7 и 10 мм из продуктов коррозии, удаленных механическим путем. Образцы помещались в стальную емкость для моделирования условий соприкосновения со стальной стенкой РВС.

При исследовании нагрева пирофорных отложений в исследуемые образцам были помещены термопары ТХА. Исследования проводили в цилиндрической емкости, выполненной из стали. Подачу воздуха осуществляли с помощью воздушного баллона через редуктор, регулируя подачу воздуха в пределах 0,5 л/мин.

Результаты нагрева приведены на рисунке 3.1.

При окислении пирофорных отложений можно заметить их интенсивный самонагрев. При снижении толщины пирофорных отложений интенсивность изменения температуры снижается. Характерные этапы самонагрева пирофорных отложений заметны в случаях исследования образцов толщиной 7 и 10 мм. Первый этап нагрева до достижения температур 65–70 °С, второй этап (менее интенсивного изменения температуры) от 65–70 °С до 100–116 °С и третий этап уже выше температур 100–116 °С.

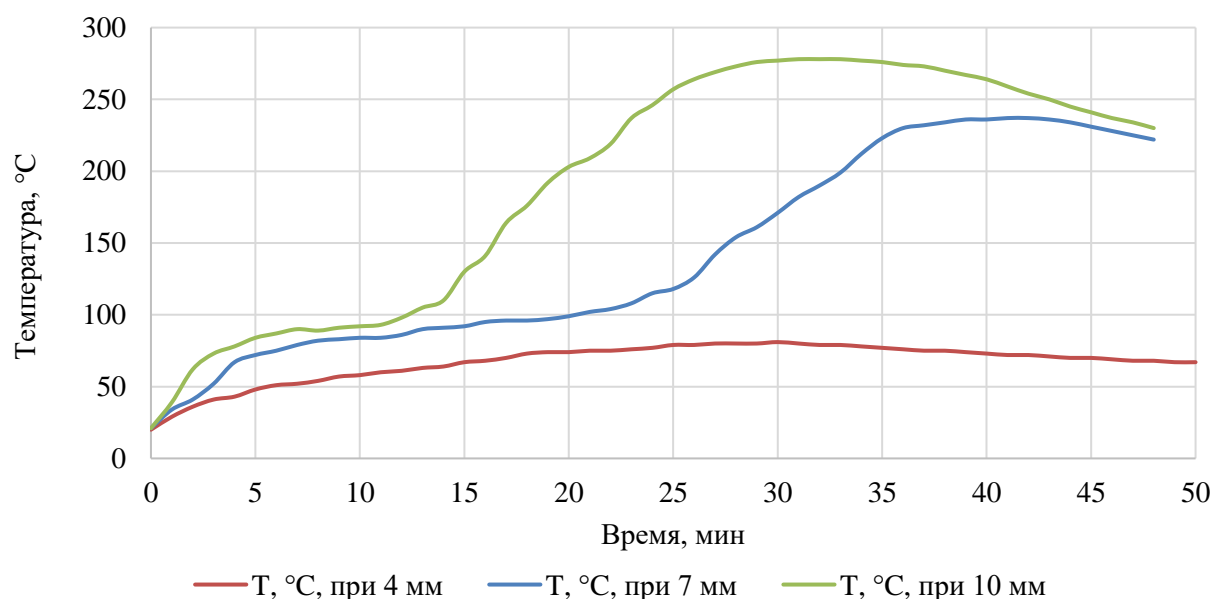


Рисунок 3.1 Динамика изменения температуры пиррофорных отложений от времени при окислении при различной толщине

Самонагрев пиррофорных отложений при толщине 4 мм не позволяет достичь температуры самовоспламенения паров серы, что говорит о том, толщина пиррофорных отложений 4 мм является безопасной толщиной, что соответствует исследованиям Боярова А.Н. [12].

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) пиррофорных отложений проводили при различных атмосферах:

- в атмосфере аргона – для определения поведения пиррофорных отложений в бескислородной среде;
- в кислородсодержащей среде – для сравнения поведения пиррофорных отложений в кислородсодержащей и бескислородной средах.

Подача аргона проводилась производительностью 50 мл/мин во всех случаях. При исследовании поведения пиррофорных отложений в кислородсодержащей среде кислород подавали с объемной скоростью 5 и 10 мл/мин для создания концентраций 10 % об. и 20% об, близкой к концентрации кислорода в воздухе.

Нагрев осуществляли до температуры 250 °С, для наблюдения поведения пирофорных отложений до температуры, несколько превышающей температуру самовоспламенения паров серы.

При термогравиметрическом анализе и дифференциальной сканирующей калориметрии были получены зависимости, представленные на рисунках 3.2–3.4.

Из рисунков 3.2–3.4 видны характерные области, фиксирующие выделение тепла. При сравнении ДСК кривых видно, что выделение тепла наблюдается как в бескислородной, так и в кислородсодержащей среде. Однако количество выделяемой теплоты больше в кислородсодержащей среде, что подтверждает наличие экзотермической реакции окисления продуктов коррозии.

Увеличение концентрации кислорода показывает увеличение количества теплоты на массу пирофорных отложений, что подтверждает ускорение экзотермических реакций и увеличение выделяемой в них теплоты.

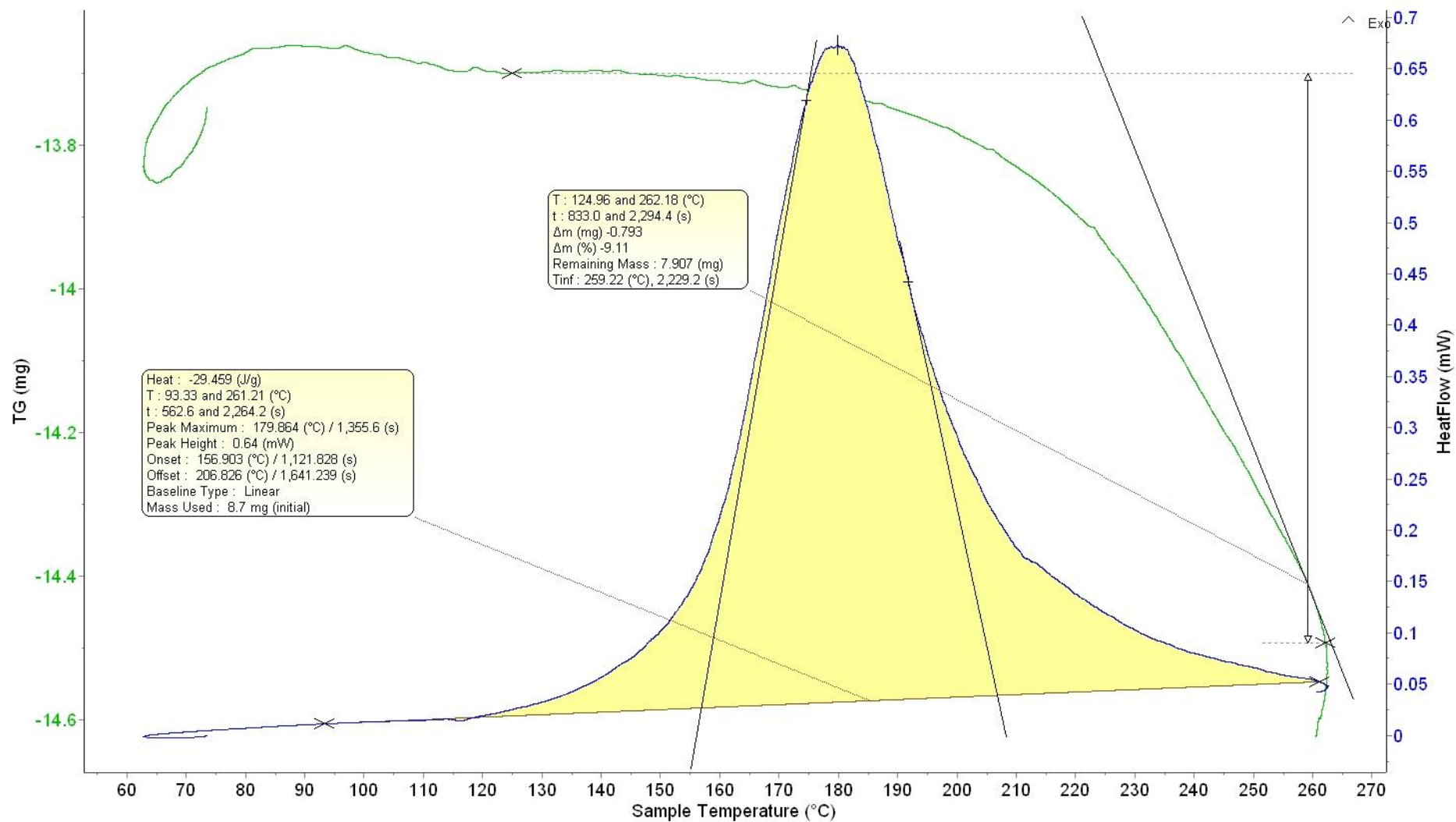


Рисунок 3.2 – Кривые ТГА и ДСК для пирофорных отложений в инертной среде (газ – аргон)

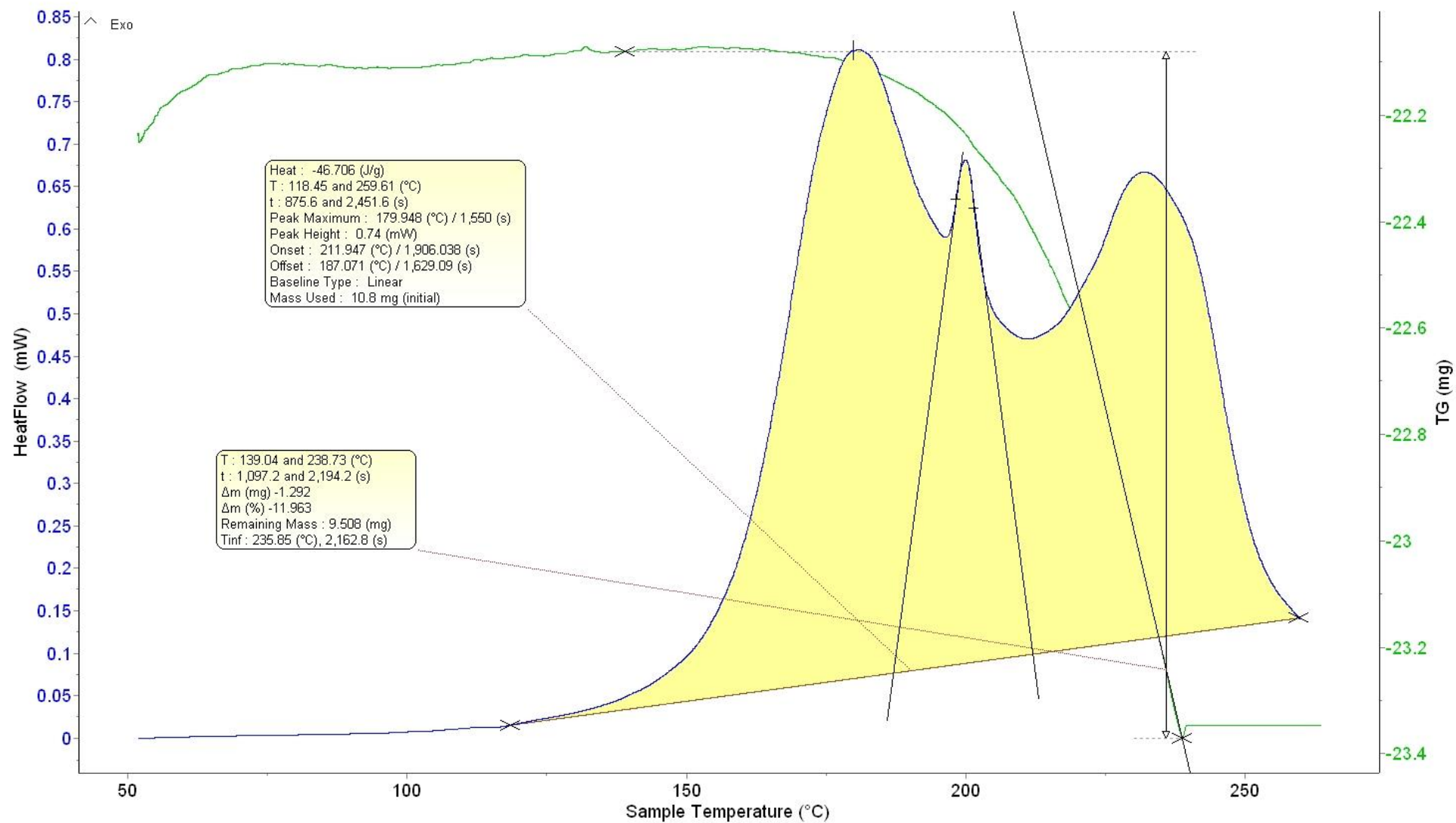


Рисунок 3.3 – Кривые ТГА и ДСК для пирофорных отложений в кислородсодержащей среде
 (газы – 10 % об. кислород и 90 % об. аргон)

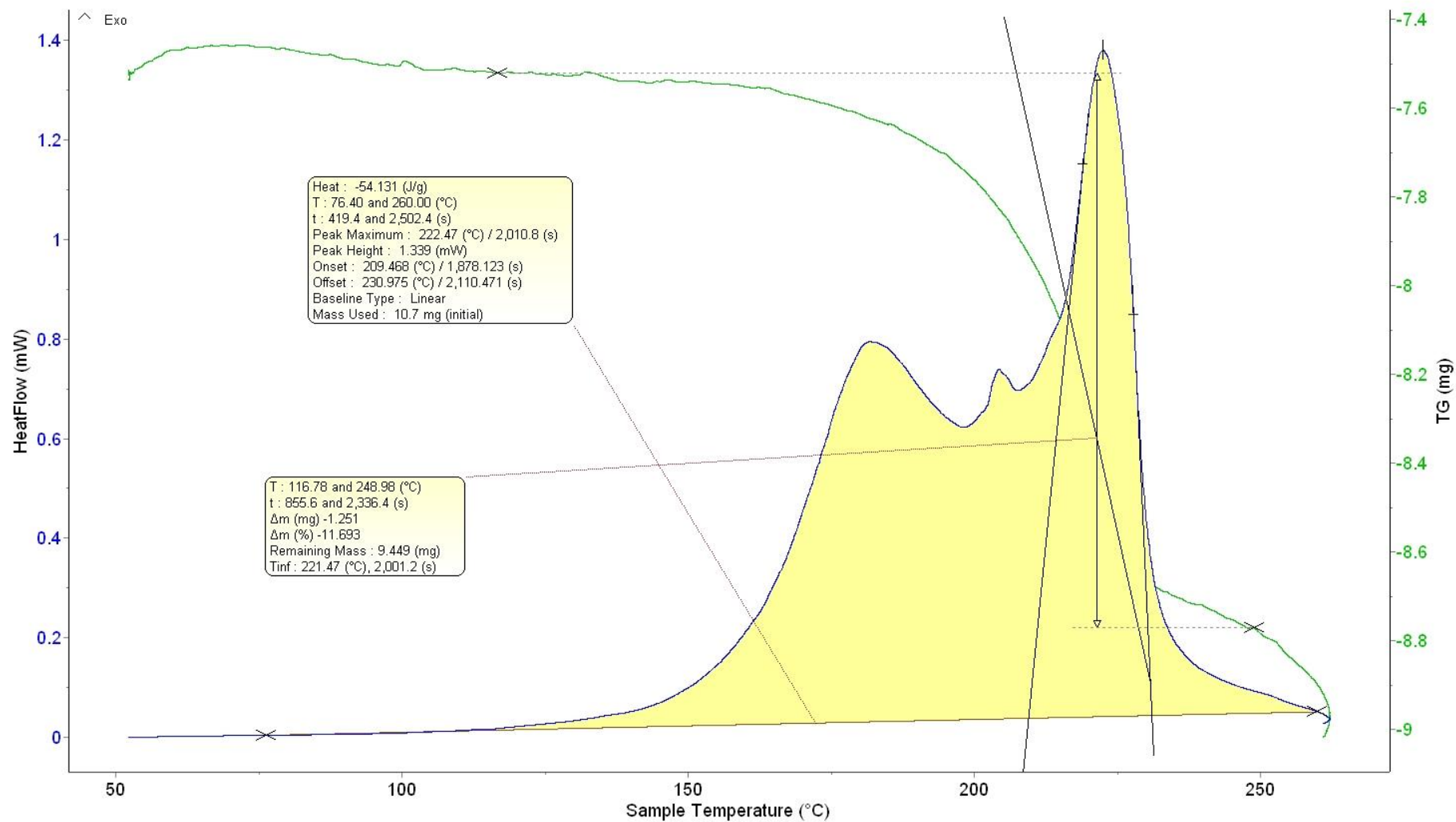


Рисунок 3.4 – Кривые ТГА и ДСК для пирофорных отложений в кислородсодержащей среде
 (газы – 20 % об. кислород и 80 % об. аргон)

3.2 Математическое моделирование процесса нагрева и теплопереноса в пиррофорных отложениях при их окислении

Пиррофорные отложения, как было показано в разделе 1.3, склонны к самовозгоранию. Основным источником тепла при разогревании пиррофорных отложений является тепловой эффект реакции окисления. Наибольшее количество пожаров от самовозгорания пиррофорных отложений происходит в весенний период. Это объясняется увеличением температуры окружающей среды и воздействием солнечных лучей на резервуар с нефтью и нефтепродуктами, в том числе и топочным мазутом и прямогонным бензином. Воздействие внешнего обогрева увеличивает температуру в толщине стенки РВС и пиррофорных отложений, что в начале окисления может привести к более быстрому достижению температуры за счет изначально полученной дополнительной энергии. Совместный нагрев за счет окисления и солнечного излучения способствует более быстрому росту температуры.

Процесс окисления и распространения тепла является нестационарным, и учитывая небольшое значение коэффициента теплопроводности пиррофорных отложений за счет пористой структуры, необходимо знать распределение температуры в слое пиррофорных отложений, тем самым определив возможные безопасные режимы их окисления.

Саму стенку резервуара с пиррофорными отложениями можно рассмотреть, как одномерную трехслойную бесконечную пластину ввиду того, 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.

При решении задачи можно будет определить температуру в слое в различные моменты времени и при различных условиях. Начальная температура в рассматриваемой модели равна температуре окружающей среды, в случае

отсутствия внешних источников тепла, либо быть разной по толщине слоя в случае источника тепла извне (солнечное излучение).

Для описания задачи применяется система дифференциальных уравнений основанных на теории тепломассопереноса [44-46, 74].

Распространение теплоты q в слое описывается законом теплопроводности – законом Фурье (3.1):

$$q = -\lambda \cdot \text{grad } t, \quad (3.1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К). Коэффициент теплопроводности выражает количество теплоты, которое проходит через единицу площади при разнице температуры в 1 К.

Для решения задачи нахождения температуры T в слое в любой момент времени τ используется дифференциальное уравнение теплопроводности [46, 89]:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \nabla^2 T + \frac{q_v}{c\rho} \quad (3.2)$$

где a – коэффициент температуропроводности, м²/с;

∇^2 – оператор Лапласа;

q_v – мощность объемного источника теплоты в объеме материала V , Дж/(м³·с);

ρ – плотность материала, кг/м³;

c – теплоемкость материала, Дж/(кг·К).

Коэффициент температуропроводности показывает скорость изменения температуры в материале при неравновесном процессе и определяется как (3.213

$$a = \frac{\lambda}{c\rho}. \quad (3.3)$$

При наличии контакта с другими средами дополнительно вводятся граничные условия, которые описывают взаимодействие на границах рассматриваемой области: граничное условие первого рода (распределение потенциала (температуры) в материале) (3.4), граничное условие второго рода (поток теплоты на границе материала) (3.5), граничное условие третьего рода (в случае конвективного переноса теплоты на границе с материала с окружающей

средой) (3.6) и граничное условие четвертого рода (при наличии контакта нескольких материалов) (3.7) [44-46, 74, 89]:

$$T(x, y, z, \tau)|_{\tau=0} = T_0, \quad (3.4)$$

$$-\lambda \frac{dT}{dn} \Big|_s = q(\tau), \quad (3.5)$$

$$q(\tau)|_s = \alpha [T(s) - T_{cp}], \quad (3.6)$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x_{1.2}} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x_{1.2}}. \quad (3.7)$$

где T_{cp} – температура окружающей среды;

$T(s)$ – температура на поверхности материала;

α – коэффициент теплоотдачи, Дж/(с·м²·К).

Для упрощения решения дифференциальных уравнений и обобщения выводов для подобных задач используются безразмерные комплексы. Они позволяют установить внутренние связи между переменными и параметрами задачи [36]. Также к преимуществам применения безразмерных величин относится сокращение числа переменных величин, выявление более четких внутренних связей, характеризующих процесс, и обобщение решений для ряда схожих случаев [10].

Рассмотрим безразмерные комплексы (критерии), которые могут быть использованы в решении задач для таких случаев как теплопередача в многослойной плоской стенке при наличии внутреннего источника тепла при равномерной начальной температуре, теплопередача в многослойной плоской стенке при наличии внутреннего источника тепла при неравномерной начальной температуре и также рассмотрим способы расчета температуры в многослойных системах при наличии внешнего источника излучения.

Число Фурье (безразмерное время), определяется как (3.8):

$$Fo = \frac{a\tau}{l^2}. \quad (3.8)$$

Оно показывает преобразование периода изменения температуры и темпа перестройки температурного поля внутри тела.

При задании в задаче граничных условий второго рода вводят число Кирпичева (3.9):

$$Ki = \frac{q_s \tau}{l^2 \Delta T}, \quad (3.9)$$

которое учитывает плотность теплового потока на поверхности тела q_s .

В случае возникновения внутренних источников теплоты вводят критерий Померанцева (3.10):

$$Po = \frac{q_v l^2}{\lambda \Delta T}, \quad (3.10)$$

тем самым обобщая интенсивности внутренних источников теплоты в условиях нестационарного температурного поля.

Задачи по расчету внешнего источника тепла подробно описаны в работах [10, 36, 46]. Постановка задачи производится с применением граничных условий второго и третьего рода, т.е. учитывается подвод тепла от солнечного излучения и взаимодействие с окружающей средой.

Для определения самонагрева пирофорных отложений осуществляли моделирование самонагрева слоя пирофорных отложений с использованием физических и теплофизических параметров пирофорных отложений и уравнения теплопроводности. На рисунке 3.5 представлена схема резервуара вертикального стального для хранения нефти и нефтепродуктов.

При опорожнении РВС от нефтепродукта через приемо-раздаточный патрубков происходит «большое дыхание», в результате чего внутрь РВС попадает воздух через дыхательный клапан. При увеличении концентрации кислорода путем разбавления паровоздушной среды воздухом происходит взаимодействие его с пирофорными отложениями, образовавшимися на внутренней поверхности РВС и соприкасающимися с газовой средой. Окисление пирофорных отложений является экзотермической реакцией, в результате которой в толще пирофорных отложений происходит выделение теплоты (появление объёмного источника тепловыделения). Выделение теплоты в результате реакции ведет к увеличению температуры в слое пирофорных отложений и распространению тепла в стальную

стенку РВС, в случае увеличения температуры на поверхности пирофорных отложений и стальной стенки по сравнению с температурой окружающей среды начинается процесс теплоотдачи. При достижении температуры слоя пирофорных соединений порядка $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит самовоспламенение паров серы и последующее воспламенение паровоздушной смеси.

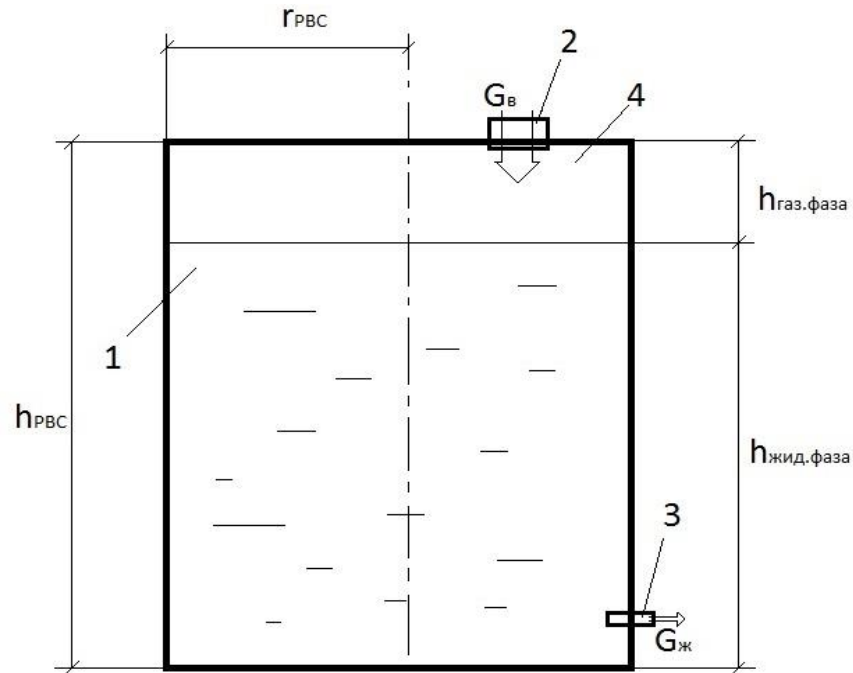


Рисунок 3.5 – Схема устройства резервуара вертикального стального для хранения нефтепродуктов: 1 – нефтепродукт; 2 – дыхательная арматура; 3 – приемо-раздаточный патрубок; 4 – газовая фаза; $h_{РВС}$ – высота резервуара; $r_{РВС}$ – радиус резервуара; $h_{газ.фаза}$ – высота газовой фазы; $h_{жид.фаза}$ – высота жидкой фазы; G_B – расход воздуха через дыхательную арматуру; $G_{ж}$ – расход жидкости через приемо-раздаточный патрубок

3.2.1 Численно-аналитическое моделирование нагрева пирофорных отложений

Для формулирования математической задачи необходимо описать физическую модель. Как уже было сказано выше чаще всего самовозгорание пирофорных отложений происходит в солнечную погоду, поэтому необходимо

учесть влияние излучения от солнца в модели. Саму стенку резервуара с пирофорными отложениями можно рассмотреть, как одномерную трехслойную бесконечную пластину (рисунок 3.6), ввиду того что снаружи, как правило, для теплоизоляции резервуар покрывается светлой краской, а с внутренней стороны за счет взаимодействия с сероводородом происходит образование пирофорных отложений. Для упрощения принимается то, что пирофорные отложения имеют однородную структуру по всей толщине.

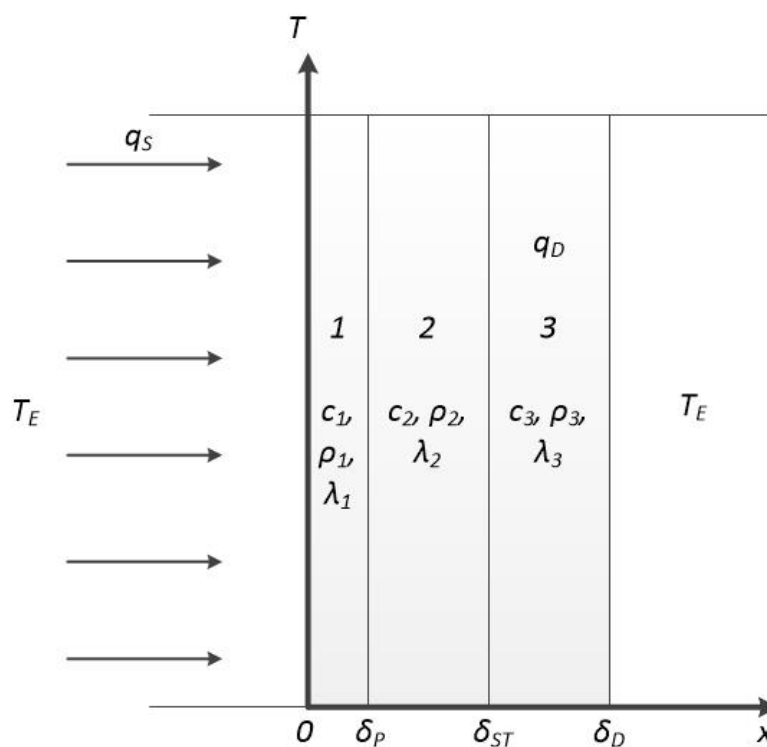


Рисунок 3.6 – Иллюстрация модели обогрева стенки резервуара солнечным излучением и окисления пирофорных отложений:

c, ρ, λ – теплоемкость, плотность, теплопроводность соответственно, 1, 2, 3 – индексы слоев краски, стальной стенки и пирофорных отложений соответственно; q_s – тепловой поток от излучения солнцем; q_D – тепло, выделяемое в результате окисления пирофорных отложений; T_E – температура окружающей среды и внутри резервуара; x – координата; T – температура

Постановка математической задачи

Сформулируем математическую задачу и определим граничные условия. Распространение тепла в пластине будет осуществляться по дифференциальному уравнению теплопроводности:

$$\frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 T_1(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; \quad 0 \leq x \leq \delta_p); \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial T_2(x)}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 T_2(x)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; \quad \delta_p \leq x \leq \delta_{ST}); \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial T_3(x, \tau)}{\partial \tau} = a_3 \frac{\partial^2 T_3(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_D(T, x)}{c_3 \rho_3} + \frac{\varepsilon \rho_q}{C_q} \frac{\partial u(x, \tau)}{\partial \tau} \quad (\tau > 0; \quad \delta_{ST} \leq x \leq \delta_D); \quad (3.13)$$

где: a – коэффициент температуропроводности;

ε – критерий фазового перехода;

ρ_q – удельная теплота парообразования;

u – влагосодержание.

Начальные условия:

$$T_1(x, \tau) |_{\tau=0} = T_{10}(x), \quad (3.14)$$

$$T_2(x, \tau) |_{\tau=0} = T_{20}(x), \quad (3.15)$$

$$T_3(x, \tau) |_{\tau=0} = T_{30}(x). \quad (3.16)$$

Граничные условия:

на левой границе

$$q_s = \lambda_1 \frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial x} \quad (x = 0), \quad (3.17)$$

на правой границе

$$\alpha_3 [T_E - T_3(x, \tau)] - (1 - \varepsilon) \rho_q \rho_0 [u(x, \tau) - u_E] = \lambda_3 \frac{\partial T_3(x, \tau)}{\partial x} \quad (x = \delta_D); \quad (3.18)$$

где: ρ_0 – плотность среды;

u – потенциал переноса вещества;

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

в месте контакта слоев между 1 и 2 слоем

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(\delta_P, \tau)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(\delta_P, \tau)}{\partial x}, \quad (3.19)$$

$$T_1(\delta_P, \tau) = T_2(\delta_P, \tau); \quad (3.20)$$

в месте контакта слоев между 2 и 3 слоем

$$\lambda_2 \frac{\partial T_2(\delta_{ST}, \tau)}{\partial x} = \lambda_3 \frac{\partial T_3(\delta_{ST}, \tau)}{\partial x}, \quad (3.21)$$

$$T_2(\delta_{ST}, \tau) = T_3(\delta_{ST}, \tau). \quad (3.22)$$

Поставленная математическая задача (3.10) – (3.22) является сложной системой и для ее решения необходимо использовать такой метод системного анализа, как декомпозиция, разбить сложную систему на подсистемы.

Решение математической задачи (3.10) – (3.22) будет осуществляться численно-аналитическим способом после ее разбиения на подсистемы следующим образом: будем одновременно рассматривать воздействие теплового потока от солнца q_s и образование тепла от внутреннего источника при окислении пирофорных отложений q_D .

Разбиение задачи (3.10) – (3.22) для последующего решения по воздействию теплового потока от солнца на левую границу представлено на рисунке 3.7 (условия (3.23) – (3.26)), по образованию тепла от внутреннего источника при окислении пирофорных отложений в слое на рисунке 3.8 (условия (3.27) – (3.30)).

$$\frac{\partial T_1(x)}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 T_1(x)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; \quad 0 \leq x \leq \delta_P), \quad (3.23)$$

Начальные условия:

$$T_1(x, \tau)|_{\tau=0} = T_{10}(x). \quad (3.24)$$

Граничные условия:

на левой границе

$$q_s = \lambda_1 \frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial x} \quad (x = 0), \quad (3.25)$$

на правой границе

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial x} = 0 \quad (x = \delta_p); \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial T_3(x)}{\partial \tau} = a_3 \frac{\partial^2 T_3(x)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; \quad \delta_{ST} \leq x \leq \delta_D), \quad (3.27)$$

Начальные условия:

$$T_1(x, \tau)|_{\tau=0} = T_{10}(x). \quad (3.28)$$

Граничные условия:

на левой границе

$$\lambda_3 \frac{\partial T_3(x, \tau)}{\partial x} = 0 \quad (x = \delta_{ST}); \quad (3.29)$$

на правой границе

$$\alpha_3 [T_E - T_3(x, \tau)] = \lambda_3 \frac{\partial T_3(x, \tau)}{\partial x} \quad (x = \delta_D). \quad (3.30)$$

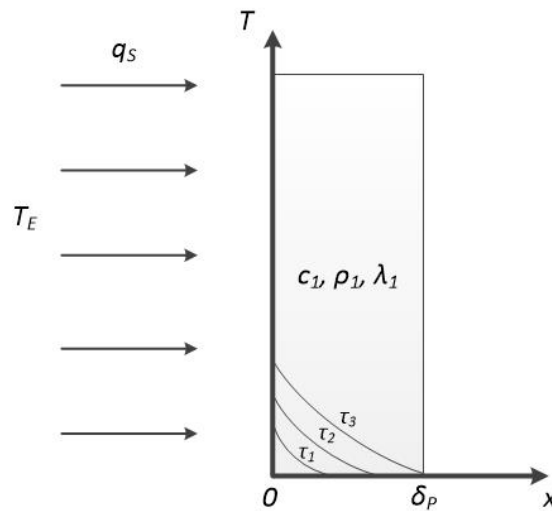


Рисунок 3.7 – Иллюстрация модели обогрева наружного слоя краски резервуара солнечным излучением и профилей температур при различном значении времени (при $\tau_i < \tau_{i+1}$)

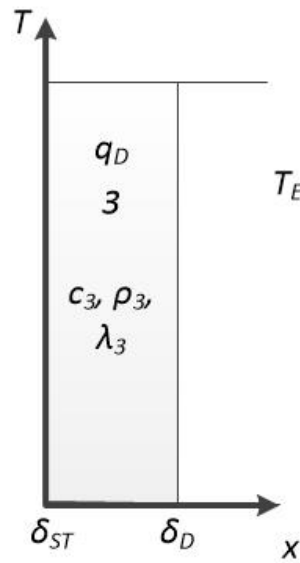


Рисунок 3.8 – Иллюстрация модели возникновения тепла в слое пирофорных отложений

Рассмотрим случай, когда температура внутри емкости выдерживается постоянной, а снаружи растет из-за обогрева излучением солнца. Тогда поля температур (рисунок 3.9) будут характеризоваться кривыми для τ_1, τ_2, τ_3 .

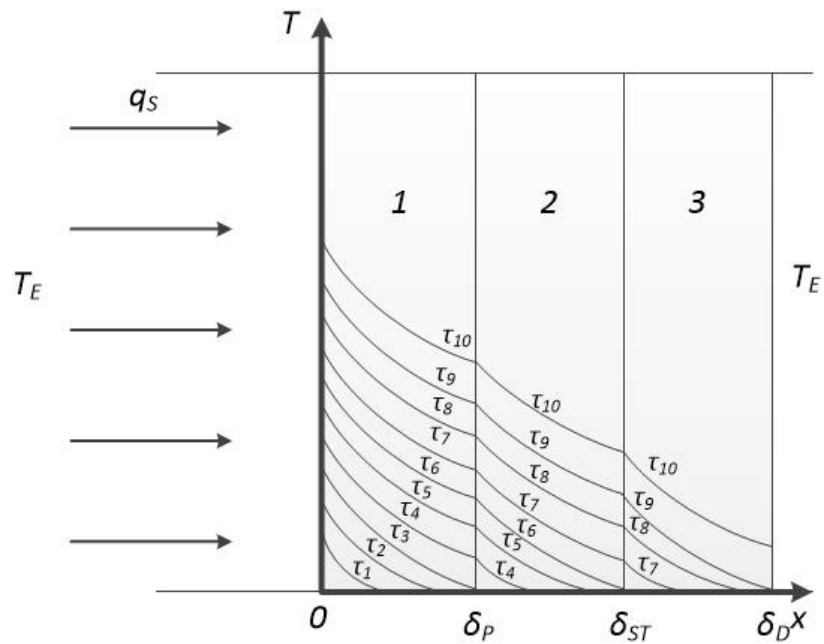


Рисунок 3.9 – Иллюстрация модели обогрева стенки резервуара солнечным излучением и окисления пирофорных отложений

При $\tau_3 = \tau_1^*$ температурный профиль доходит до границы δ_P . До этого поле температур менялось по кривым для τ_1, τ_3 . Задача при этом определялась уравнением (3.23) с начальными условием (3.24) и граничными условиями (3.25)-(3.26).

С момента времени τ_3 в систему расчета включается зона 2 – стальная стенка резервуара. В точке с координатой $x = \delta_P$ уравнение теплопроводности заменится в форме выражении (3.12). Начальным условием для первого шага расчета поля температуры является уравнение (3.15). Граничным условием на левой границе является условие теплопередачи в месте контакта слоев между 1 и 2 слоем (3.19), с учетом достигнутого профиля температур (3.31):

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1(\delta_P, \tau_3)}{\partial x} = q_1(\tau_3) = \lambda_2 \frac{\partial T_2(\delta_P, \tau_3)}{\partial x} \quad (3.31)$$

Граничные условия на правой границе ($x = \delta_{ST}$):

$$-\lambda_2 \frac{\partial T_2(\delta_{ST}, \tau_3)}{\partial x} = 0 \quad (3.32)$$

Изменение полей температур на шаге по времени τ_4 будет иметь вид кривых при τ_4, τ_5, τ_6 .

С момента времени τ_6 дополнительно включается слой 3 – пиррофорные отложения и расчет ведется так же, как и для слоя 3.

При рассмотрении случая появления внутреннего источника тепла q_D в слое 3 будет проводиться расчет с левой и с правой границы. Профиль температур со стороны левой границы будет выглядеть аналогично, как и при рассмотрении случая обогрева левой границы излучением солнца. Т.к. в слое 3 будет находиться внутренний источник тепла, то в сторону левой границы будет распространяться тепло.

Аналитическое решение системы уравнений (3.10)–(3.13) для похожего случая представлено в работе [88] (3.33):

$$\Theta(\bar{x}, Fo) = \frac{T_1(x, \tau) - T_E}{T_E} = Ki \left\{ (1 - \bar{x}) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{\mu_n^2} \sin[\mu_n(1 - \bar{x})] \exp(-\mu_n^2 Fo) \right] \right\} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\cos[\mu_n \bar{x}] \exp(-\mu_n^2 Fo) \frac{(-1)^n}{\mu_n^2} \int_0^1 T_0(\xi) \cos(\mu_n \xi) d\xi \right], \quad (3.33)$$

где в безразмерном виде введены следующие обозначения (3.24):

$$\Theta(\bar{x}, Fo) = \frac{T_1(x, \tau) - T_E}{T_E}; \quad Fo = \frac{a_1 \tau}{\delta_P^2}; \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta_P}; \quad Ki = \frac{q_S \delta_P}{\lambda_1 T_E} \quad (3.34)$$

μ_n – корни характеристического уравнения, можно определить как: $\mu_n = n \cdot \pi$.

Ki – критерий Кирпичева;

\bar{x} – относительная координата;

Fo – критерий Фурье;

$\Theta(\bar{x}, Fo)$ – безразмерная температура, как функция от относительной координаты и числа Фурье.

Проведем численно аналитическое моделирование распространения тепла в пластине при следующий вариантах:

1. Распределение тепла при нагреве солнечным излучением без окисления пирофорных отложений – для определения распределения температуры в толщине стенки РВС и пирофорных отложениях, что позволит определить начальную температуру окисления пирофорных отложений при солнечном излучении.

2. Распределение тепла при самонагреве пирофорных отложений без влияния нагрева солнечным излучением.

Материал слоев стенки будем считать однородным:

1 слой – слой краски для защиты РВС от внешнего атмосферного воздействия. Наиболее часто для наружной защиты РВС используют полиуретановую или эпоксидную краски. Толщина слоя может составляет от 200 до 300 мкм (0,2 – 0,3 мм или 0,0002 – 0,0003 м).

2 слой – стенка РВС, марка стали Ст3, значение толщины примем 11 мм = 0,011 м.

3 слой –слой пирофорных отложений. Имеет различную толщину, является продуктом сероводородной коррозии. При длительном хранении может достигать толщины около 30 мм. Считается что при толщине 5 мм может окисляться до температуры самовозгорания серы, входящей в его состав.

Теплофизические свойства слоев:

1 слой: полиуретан (ПУ-1) имеет теплопроводность $\lambda = 0,315$ Вт/(м·К) [51], теплоемкость $c = 1380$ Дж/(кг·К) [86]; эпоксидная смола имеет $\lambda = 0,13–0,17$ Вт/(м·К), теплоемкость $c = 1100–2100$ Дж/(кг·К) [51].

2 слой: Сталь Ст3. Коэффициент теплопроводности $\lambda = 47$ Вт/(м·°С) [31], коэффициент теплоотдачи от стальной стенки РВС при естественной вентиляции $\alpha = 6,8$ Вт/(м²·°С).

Теплофизические параметры пирофорных отложений представлены в разделе 3.2.2.

Значение теплового потока от солнца определим следующим образом: возьмем усредненный солнечный поток, равный 341 Вт/(м²) и коэффициент отражения видимого излучения светлой краски (0,7–0,85) [84] и тогда значение теплового потока составит $q_s = 102,3$ Вт/(м²).

Температуру воздуха (окружающей среды) примем $T_E = 20$ °С.

Рассмотрим первый вариант: распределение тепла при нагреве солнечным излучением без окисления пирофорных отложений.

Рассчитаем значения некоторых безразмерных коэффициентов для 1-го слоя (3.34):

$$Ki = \frac{q_s \delta_1}{\lambda_1 T_E} = \frac{102,3 \cdot 0,0002}{0,315 \cdot 20} = 0,00324;$$

$$Fo = \frac{\alpha_1 \tau}{\delta_1^2} = \frac{\frac{\lambda_1}{c_1 \rho_1} \tau}{0,0002} = \frac{0,315_1}{1380 \cdot 290} \tau = \frac{7,87 \cdot 10^{-7} \cdot \tau}{4 \cdot 10^{-5}} = 19,67\tau.$$

Проведем расчет безразмерной температуры при числе Фурье $Fo = 0,1$ в 1-ом слое для того, чтобы определить достигает ли тепловой профиль 2-ой слой.

Результаты расчета сведем в таблицу 3.1. Аппроксимацию температуры по толщине проводили в программе MS Excel путем построения графика распределения температуры в толщине и воспользовавшись функции построения линии тренда и функции «показать уравнение на диаграмме». Распределение температуры в 1-ом слое представлено на рисунке 3.10.

Таблица 3.1 – Результаты расчета безразмерной температуры при числе Фурье $Fo = 0,1$

\bar{x}	$\theta(\bar{x}, Fo)$	T, °C	Уравнение аппроксимации $T(x) =$
0	0,001	20,02	$0,021x^2 - 0,041x + 0,02$
0,25	0,0056	20,011	
0,5	0,0024	20,005	
0,75	0,00006	20,0011	
1	0	20,00	

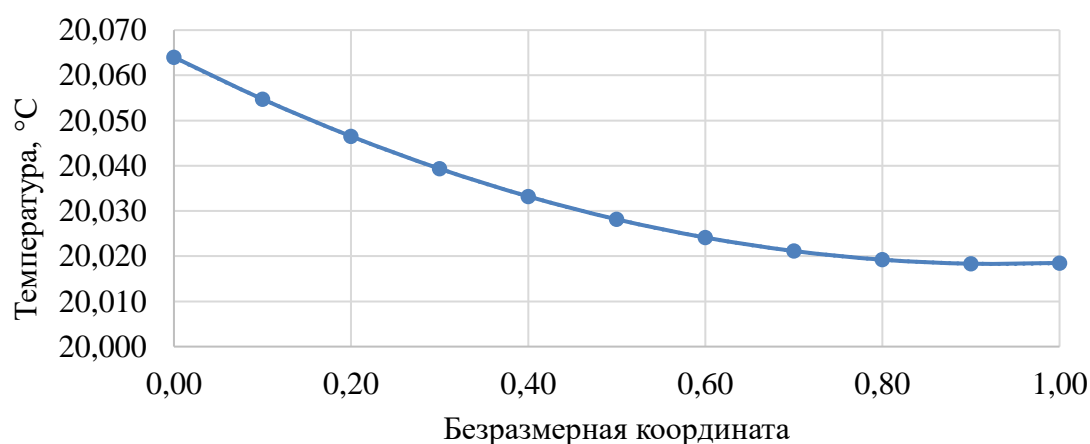


Рисунок 3.10 – Распределение температуры в 1-ом слое по безразмерной координате при $Fo = 0,1$

Тепловой профиль не доходит до границы слоя, проводим дальнейшее моделирование до значения времени, когда тепловой профиль достигнет границы следующего слоя. Проведем расчет безразмерной температуры при числе Фурье $Fo = 1$ с учетом уравнения аппроксимации, представленном в таблице 3.1.

Результаты расчета сведем в таблицу 3.2. Распределение температуры в 1-ом слое представлено на рисунке 3.11.

Таблица 3.2 – Результаты расчета безразмерной температуры при числе Фурье $Fo = 1$

\bar{x}	$\theta(\bar{x}, Fo)$	T, °C	Уравнение аппроксимации $T(x) =$
0	0,00320	20,064	$0,0524x^2 - 0,0979x + 20,064$
0,25	0,00215	20,043	
0,5	0,00141	20,028	
0,75	0,00101	20,020	
1	0,00092	20,019	

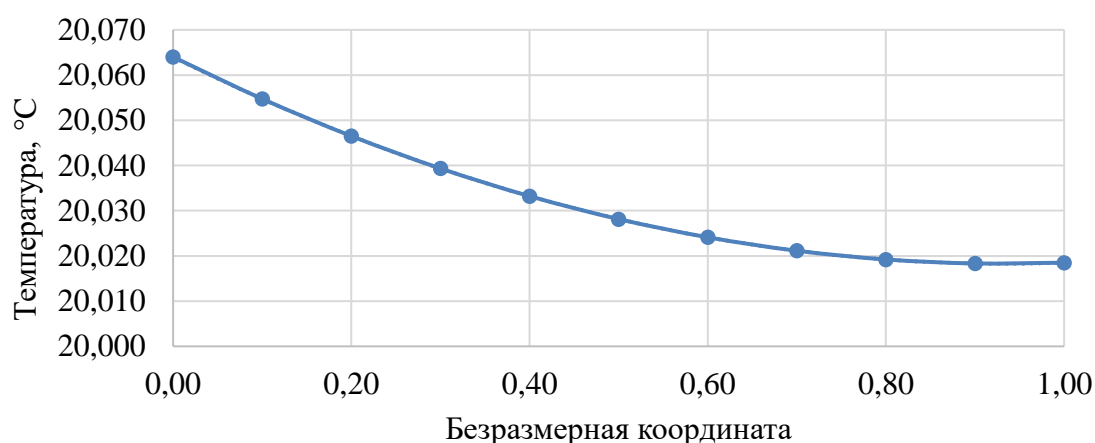


Рисунок 3.11 – Распределение температуры в 1-ом слое по безразмерной координате при $Fo = 1$

Температурный профиль достигает 2-го слоя, что позволяет определить тепловой поток за счет разницы температур. Тепловой поток, направленный во второй слой будет составлять $q_S = 1,04 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ при $Fo = 1$.

Рассчитаем значения безразмерных коэффициентов для 2-го слоя (3.34):

$$Ki = \frac{q_S \delta_2}{\lambda_2 T_E} = \frac{1,04 \cdot 0,011}{47 \cdot 20} = 1,21 \cdot 10^{-5};$$

$$Fo = \frac{\alpha_2 \tau}{\delta_2^2} = \frac{\frac{\lambda_2}{c_2 \rho_2} \tau}{0,011^2} = \frac{47}{460 \cdot 7870} \tau = \frac{1,29 \cdot 10^{-5} \cdot \tau}{1,21 \cdot 10^{-4}} = 0,1066 \cdot \tau.$$

При значении $Fo = 1$ результаты расчета для 2-го слоя представлены в таблице 3.3, распределение температуры на рисунке 3.12.

Таблица 3.3 – Результаты расчета безразмерной температуры во 2-ом слое при числе Фурье $Fo = 1$

\bar{x}	$\theta(\bar{x}, Fo)$	T, °C	Уравнение аппроксимации $T(x) =$
0	0,00100	20,020	$0,0527x^2 - 0,0698 + 20,02$
0,25	0,00030	20,006	
0,5	0,00000	20,000	
0,75	0,00000	20,000	
1	0,00000	20,000	

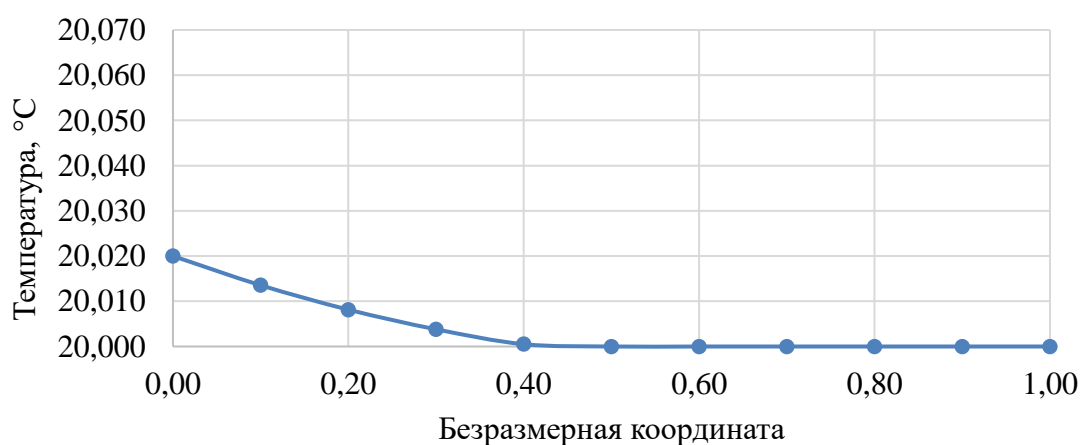


Рисунок 3.12 – Распределение температуры в 2-ом слое по безразмерной координате при $Fo = 1$

Полное распределение температуры в двух слоях будет выглядеть следующим образом (рисунок 3.13).

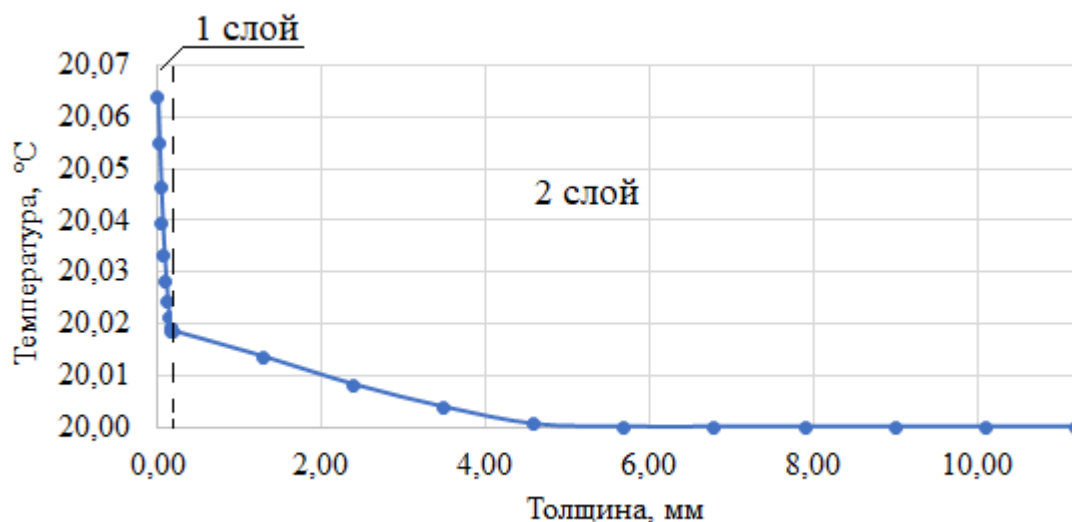


Рисунок 3.13 – Распределение температуры в 1-ом (краска) и 2-ом слоях (стенка РВС) по толщине при $Fo = 1$

Аналогично проводим расчет для последующих значений до достижения стационарного режима. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.14.

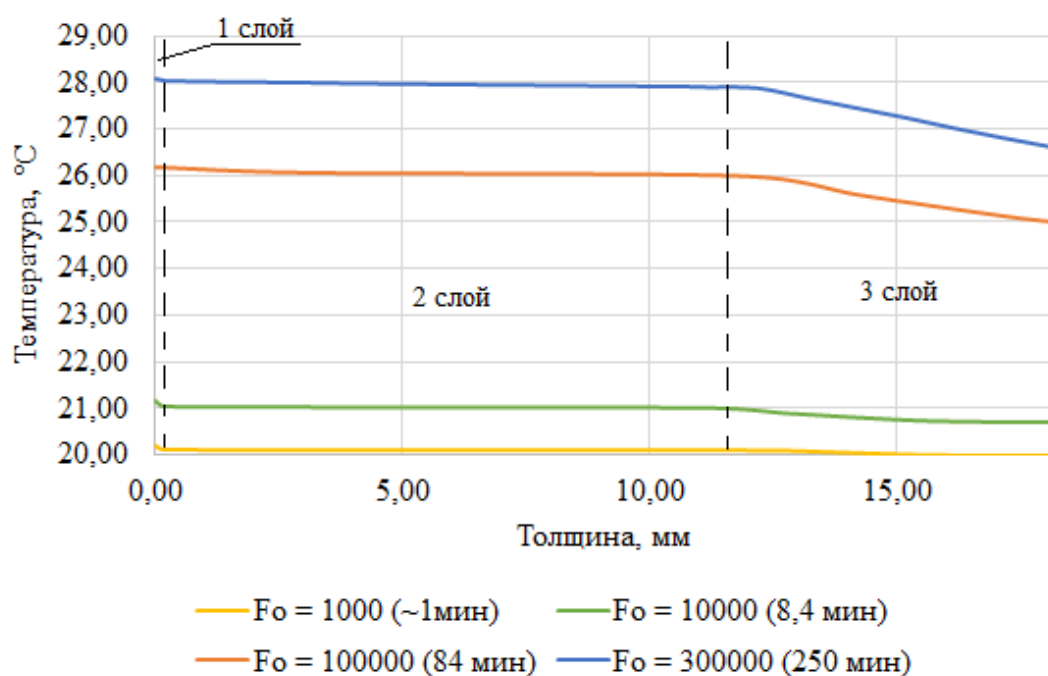


Рисунок 3.14 – Распределение температуры в слоях краски, стенки РВС и пирофорных отложений при различных этапах времени при обогреве солнечным излучением

Как видно из рисунка при солнечной погоде в течении 250 мин (4,16 ч) температура стенки РВС может подняться до 28 °С на поверхности краски и до 26,6 °С с внутренней стороны пирофорных отложений.

Аналогичные действия проводим со вторым вариантом: распределение тепла при самонагреве пирофорных отложений без влияния нагрева солнечным излучением. Результаты расчетов для различных времен представлены на рисунке 3.15.

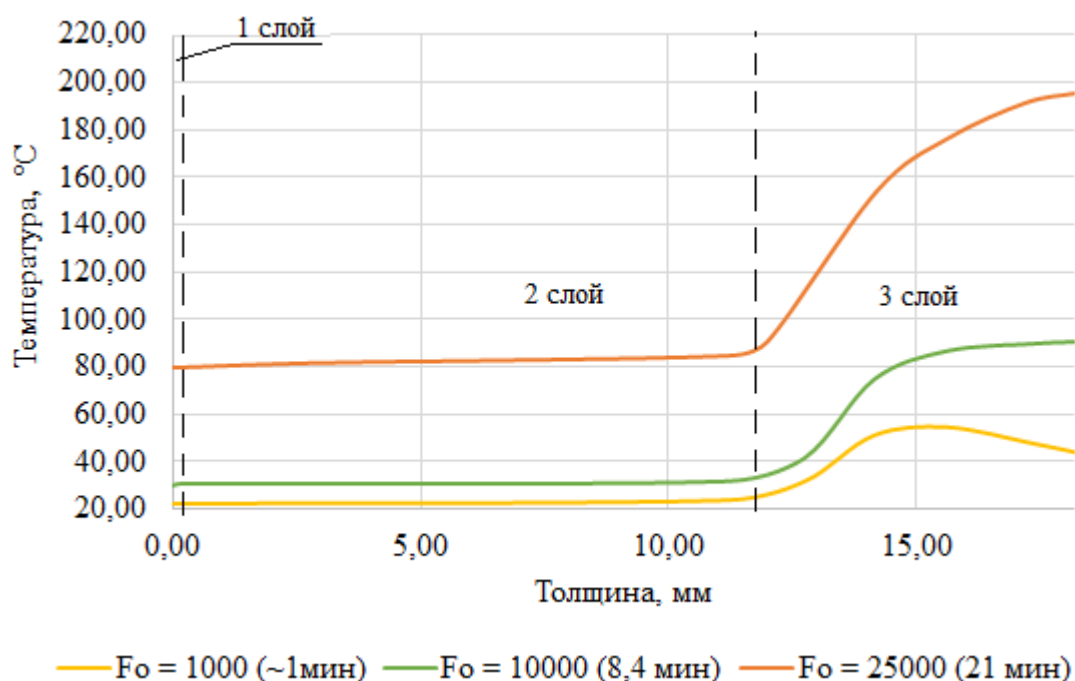


Рисунок 3.15 – Распределение температуры в слоях краски, стенки РВС и пирофорных отложений при различных этапах времени без обогрева солнечным излучением

Из результатов вычислений видно, что при солнечном излучении начальная температура в слое стенки РВС и пирофорных отложений выше, что обуславливает возможность в солнечную погоду повысить вероятность возникновения самовозгорания пирофорных отложений.

3.2.2 Численное моделирование нагрева слоя пиррофорных отложений

Реакция окисления, которая протекает в слое пиррофорных отложений, является необратимой, передача тепла осуществляется путем теплопроводности. Принимаем, что увеличение концентрации кислорода происходит равномерно, постепенно реагируя с пиррофорными отложениями. Принимаем, что слоем пиррофорных отложений, который реагирует с газовой фазой, является толщина h_3 , остальное значение толщины пиррофорных отложений h_1 участвует только в теплопередаче, в процессе диффузии кислорода в толщину пиррофорных отложений значение толщины h_3 увеличивается.

Распространение теплоты в слое пиррофорных отложений и стенки РВС описывает уравнение теплопроводности (3.1):

$$c(x, T)\rho(x, T)\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \lambda(x, T)\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} + q(x, T) \quad (3.25)$$

где: $c(x, T)$ – теплоемкость материала, $\rho(x, T)$ – плотность материала, $\lambda(x, T)$ – теплопроводность материала, $q(x, T)$ – интенсивность объемных тепловых источников, действующих внутри материала, $T(x, t)$ – тепловое поле в материале, как функция координат и времени.

Толщина стенок РВС обозначается величиной h_2 . Материал стенок РВС имеет постоянные во времени теплоемкость c_2 , плотность ρ_2 и теплопроводность λ_2 . Пиррофорным отложениям на стенках РВС, имеющие толщину h_1 , присвоены переменные во времени теплоемкость c_1 , плотность ρ_1 и теплопроводность λ_1 . В слое пиррофорных отложений толщиной h_3 действуют объемные тепловые источники, возникающие из-за реакций окисления пиррофорных отложений кислородом воздуха, интенсивность которых составляет q_3 .

На основе записанного выше функции теплофизических свойств материала записываются как (3.26):

$$c(x), \rho(x), \lambda(x) = \begin{cases} c = c_1, \rho = \rho_1, \lambda = \lambda_1, & \text{при } 0 \leq x < h_1 \\ c = c_2, \rho = \rho_2, \lambda = \lambda_2, & \text{при } h_1 \leq x \leq h_1 + h_2 \end{cases} \quad (3.26)$$

Функция внутреннего теплового источника химической реакции будет иметь вид (3.27):

$$q(x) = \begin{cases} q = q_3, & \text{при } 0 \leq x < h_3 \\ q = 0, & \text{при } h_3 \leq x \leq h_1 + h_2 \end{cases} \quad (3.27)$$

На границах стенки резервуара за счет разницы температур с окружающей средой происходит охлаждение путем конвекции и лучистого теплообмена. Условия конвективного охлаждения и лучистого теплообмена для внутренней границы (3.28):

$$Q_1|_{x=0} = -\alpha_1(T(0, t) - T_1) + \\ + \varepsilon_1 C_0 \left[\left(\frac{T(0, t) + 273,15}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_1 + 273,15}{100} \right)^4 \right]; \quad (3.28)$$

внешней границе (3.29):

$$Q_2|_{x=h_1+h_2} = -\alpha_2(T(h_1 + h_2, t) - T_2) + \\ + \varepsilon_2 C_0 \left[\left(\frac{T(h_1 + h_2, t) + 273,15}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2 + 273,15}{100} \right)^4 \right] \quad (3.29)$$

где первое слагаемое в уравнениях (3.28) и (3.29) – условие, учитывающее конвективный теплообмен, а второе слагаемое – лучистый теплообмен, Q_1 и Q_2 – мощность теплового потока за счет конвекции и лучистого теплообмена с внутренней и внешней поверхностей соответственно, T_1 и α_1 – температура паровоздушной среды и коэффициент теплоотдачи внутри резервуара, T_2 и α_2 – температура воздуха и коэффициент теплоотдачи снаружи резервуара, ε_1 и ε_2 – степень черноты на внутренней и внешней границах соответственно, C_0 – постоянная Стефана-Больцмана. Контакт двух слоев пирофорных отложений и стенки РВС принимается плотным тепловым контактом, и описывается равенством температур слоя и стенки при $x = h_1$.

Построенная теплофизическая модель была составлена для проведения численного эксперимента по расчету температуры в слое пирофорных отложений в процессе окисления.

С помощью построенной теплофизической модели был проведен численный эксперимент по расчету изменения температуры в пирофорном слое при начале процесса окисления и определения распределения температуры в слое пирофорных отложений.

Значения теплофизических параметров для пирофорных отложений и стенки РВС, а также значение мощности объемного источника тепла в результате окисления пирофорных отложений брались из справочных данных [8, 17, 83] и представлены в таблице 3.4. Принимается, что основным материалом в пирофорных отложениях является элементарная сера, содержание которой достигает значений 80% [30]. Мощность тепловыделения внутри пирофорного слоя принимали на основе экспериментальных данных работ [8, 30, 100].

Температура окружающей среды (воздуха) снаружи РВС принимается постоянной и имеет значение 20 °С, температура паровоздушной среды внутри РВС изменялась вследствие теплообмена от нагрева пирофорных отложений. Начальные значения температур в слое пирофорных отложений и стенки РВС принимались равными температуре окружающей среды и имели значение 20 °С.

Результаты численного моделирования самонагрева пирофорных отложений и изменения температуры в их слое в течение времени при различной толщине пирофорных отложений представлены на рисунке 3.16.

Видно, что в начале процесса окисления пирофорных отложений температура растет линейно, в диапазоне значений от 60 до 75 °С изменение температуры значительно замедляется. Объясняется данное наблюдение тем, что в указанном температурном диапазоне происходит интенсификация процесса испарения воды, тем самым количество теплоты уходит на ее нагрев и испарение, последующее снижение количества воды снижает протекание электрохимических реакций [100]. При значении толщины пирофорного слоя 2 мм его максимальная температура в состоянии теплонасыщения, согласно расчетам, составляет только 76 °С, что ниже температуры самовоспламенения серы. При толщине слоя

пирофорных отложений 5 мм его температура слоя в течение 1,5 часов достигает 100 °С, однако значения температуры самовоспламенения не достигается [2].

Таблица 3.4 – Значения физических и теплофизических параметров, используемых в математической модели для материалов стенки РВС и отложений

Параметр	Единица измерения	Значение для материала стенки РВС	Значение для материала отложений (сера) при различной температуре	
			Температура, °С	Значение
Теплоемкость, с	Дж/(кг·°С)	460	до 50	705
			от 50 до 100	743
			от 100 до 150	991
			от 150 до 200	1381
			более 200	1151
Плотность, ρ	кг/м ³	7870	до 50	1920
			от 50 до 100	1920
			от 100 до 150	1801
			от 150 до 200	1797
			более 200	1685
Коэффициент теплопроводности, λ	Вт/(м·°С)	47	-	0,154
Толщина стенки/слоя, h	мм	11	-	2...8
Мощность тепловыделения внутри пирофорного слоя [8, 30], q	Вт/кг	0	до 75	700
			от 75 до 116	70
			более 116	600
Коэффициент теплоотдачи в окружающую среду и внутрь РВС, α ₁ = α ₂	Вт/(м ² ·°С)	6,8	до 50	6,8
		6,8	от 50 до 100	6,8
		9,4	от 100 до 150	9,4
		10,6	от 150 до 200	10,6
		11,2	более 200	11,2

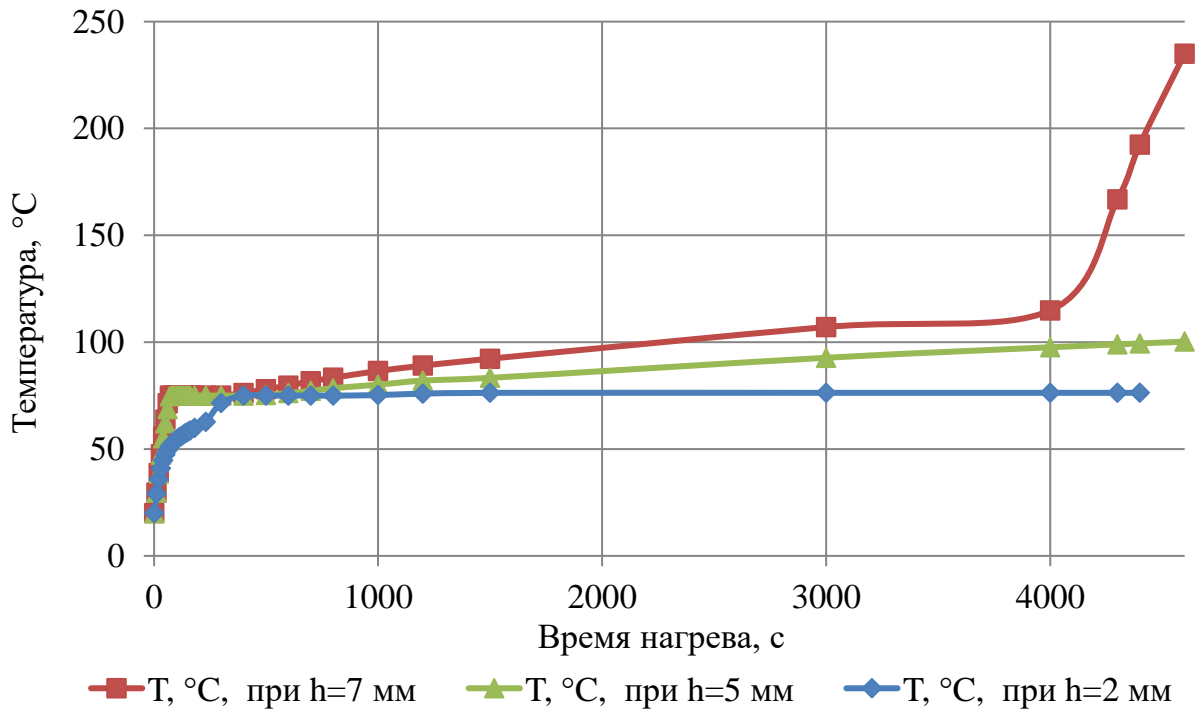


Рисунок 3.16 – Результаты численного моделирования изменения температуры в слое пирофорных отложений от времени нагрева при различной толщине пирофорных отложений

На основе математической модели разработана Программа для ЭВМ, моделирующая процесс самонагрева пирофорных отложений при очистке резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов [77].

3.2.3 Проверка адекватности модели

Проверим модель на адекватность с помощью предварительной оценки модели по средним откликам системы. Сопоставим экспериментальные данные о нагреве пирофорных отложений с расчетными данными, полученными с помощью математической модели для пирофорных отложений толщиной 4 мм (рисунок 3.17).

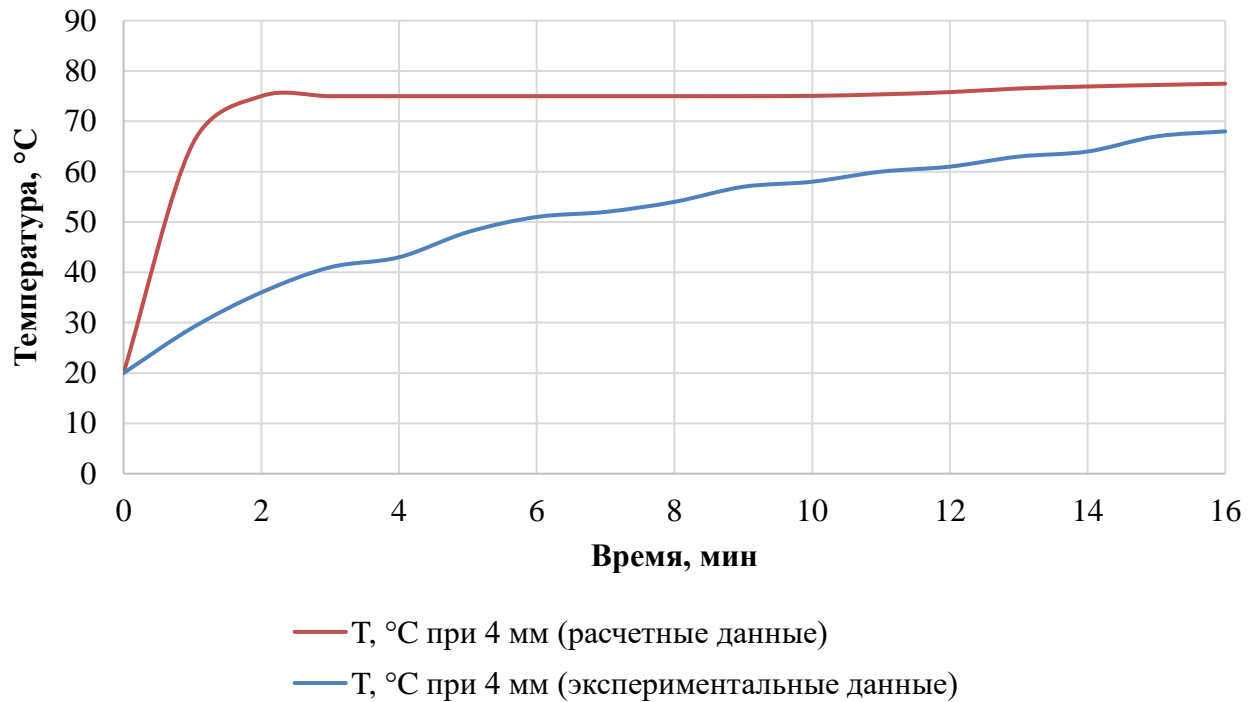


Рисунок 3.17 – Зависимость изменения температуры в слое пирофорных отложений при толщине слоя 4 мм от времени нагрева (расчетные и экспериментальные данные)

Проверка модели на адекватность по средним откликам системы определяется отношением среднеквадратических отклонений расчетных данных к опытным (3.30):

$$\bar{\Delta} = \frac{S_{\epsilon}}{y}, \quad (3.30)$$

где $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^m y}{m}$ – среднее значение опытных данных;

$$S_{\epsilon} = \sqrt{\frac{Q_{\epsilon}}{m-p}}, \quad Q_{\epsilon} = \sum_{i=1}^m (y_i - y_{xi})^2, \quad (3.31)$$

где p – число параметров модели.

Удовлетворительным считается значение $\bar{\Delta} < 0,1-0,2$.

Для удобства расчета данные по рисунку 3.17 сведем в таблицу 3.5.

Таблица 3.5 – Расчетные данные по формуле (3.31)

Время, мин	Температура (экспер.)	Температура (расчет)	$(y_i - y_{xi})^2$	Время, мин	Температура (эксперимент)	Температура (расчет)	$(y_i - y_{xi})^2$
0	20	20,00	3282,66	22	75	79,69	5,76
1	29	65,45	140,29	23	76	79,86	6,56
2	36	75,00	5,26	24	77	79,99	7,28
3	41	75,00	5,27	25	79	80,12	7,97
4	43	75,00	5,25	26	79	80,24	8,65
5	48	75,00	5,25	27	80	80,34	9,27
6	51	75,00	5,26	28	80	80,46	10,02
7	52	75,00	5,25	29	80	80,65	11,24
8	54	75,00	5,25	30	81	80,86	12,73
9	57	75,00	5,25	31	80	81,11	14,57
10	58	75,05	5,02	32	79	81,35	16,49
11	60	75,36	3,75	33	79	81,59	18,49
12	61	75,80	2,23	34	78	81,81	20,36
13	63	76,52	0,59	35	77	82,01	22,27
14	64	76,92	0,14	36	76	82,22	24,27
15	67	77,22	0,01	37	75	82,43	26,35
16	68	77,48	0,04	38	75	82,63	28,52
17	70	77,75	0,21	39	74	82,84	30,77
18	73	78,34	1,10	40	73	83,05	33,11
19	74	78,96	2,78	41	72	83,26	35,54
20	74	79,29	3,97	42	72	83,46	38,05
21	75	79,51	4,91				

В таблице 3.6 приведены вычисленные значения относительных среднеквадратических отклонений расчетных данных от опытных.

Таблица 3.6 – Данные по расчету по формуле (3.30)

Время, мин	Температура (эксперимент)	Время, мин	Температура (эксперимент)	$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^m y}{m}$	$\bar{\Delta} = \frac{S_e}{y}$
0	20	22	75	66,39	0,2297
1	29	23	76		
2	36	24	77		
3	41	25	79		
4	43	26	79		
5	48	27	80		
6	51	28	80		
7	52	29	80		
8	54	30	81		
9	57	31	80		
10	58	32	79		
11	60	33	79		
12	61	34	78		
13	63	35	77		
14	64	36	76		
15	67	37	75		
16	68	38	75		
17	70	39	74		
18	73	40	73		
19	74	41	72		
20	74	42	72		
21	75				

Т.к. вычисленные значения среднеквадратичных отклонений меньше 0,2, то можно полагать, что в модели имеются некоторые расхождения. Проведем проверку адекватности математической модели по критерию Фишера [37].

Значение критерия Фишера определяется отношением остаточной дисперсии к общей дисперсии опытов по формуле (3.32):

$$F_{\text{оп}} = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S^2\{y\}}, \quad (3.32)$$

где: $S_{\text{ост}}^2$ – остаточная дисперсия;

$S^2\{y\}$ – общая дисперсия опытов.

Определяются по формулам (3.33) и (3.34):

$$S^2\{y\} = \frac{\sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y})^2}{N - 1}; \quad (3.33)$$

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_u - \hat{y})^2}{N - (k + 1)}, \quad (3.34)$$

где: N – количество опытов;

\bar{y} – среднее значение функции отклика (3.35):

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N y_u; \quad (3.35)$$

k – число факторов.

Результаты расчета значения критерия Фишера сведены в таблицу 3.7.

Таблица 3.7 – Расчетные данные по формулам (3.33)–(3.35)

Время, мин	Температура		Время, мин	Температура		\bar{y}	\hat{y}	$S^2\{y\}$	$S_{\text{ост}}^2$
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	20	20,00	22	75	79,69	77,29	66,39	3878,00	238,36
1	29	65,45	23	76	79,86				
2	36	75,00	24	77	79,99				
3	41	75,00	25	79	80,12				
4	43	75,00	26	79	80,24				
5	48	75,00	27	80	80,34				
6	51	75,00	28	80	80,46				
7	52	75,00	29	80	80,65				
8	54	75,00	30	81	80,86				
9	57	75,00	31	80	81,11				

Продолжение таблицы 3.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10	58	75,05	32	79	81,35				
11	60	75,36	33	79	81,59				
12	61	75,80	34	78	81,81				
13	63	76,52	35	77	82,01				
14	64	76,92	36	76	82,22				
15	67	77,22	37	75	82,43				
16	68	77,48	38	75	82,63				
17	70	77,75	39	74	82,84				
18	73	78,34	40	73	83,05				
19	74	78,96	41	72	83,26				
20	74	79,29	42	72	83,46				
21	75	79,51							

Полученное значение критерия Фишера $F_{on} = 16,27$. Табличное значение критерия Фишера при погрешности $\alpha = 0,95$, значении степеней свободы $k_1 = 1$ и $k_2 = 41$, составляет $F_T = 4,08$.

Если полученное значение критерия Фишера F_{on} меньше табличного значения критерия Фишера F_T при проверяемых условиях, то модель адекватно описывает реальный процесс, в противном случае модель неадекватно описывает экспериментальные данные. В данном случае полученное значение критерия Фишера $F_{on} > F_N$, что позволяет сказать об адекватности полученной модели самонагрева пирофорных отложений при их толщине 4 мм.

Проверим модель на адекватность для окисления пирофорных отложений толщиной 7 и 10 мм.

Экспериментальные данные о нагреве пирофорных отложений, а также расчетные данные, полученные с помощью математической модели для пирофорных отложений толщиной 7 и 10 мм, представлены на рисунках 3.18 и 3.19 соответственно.

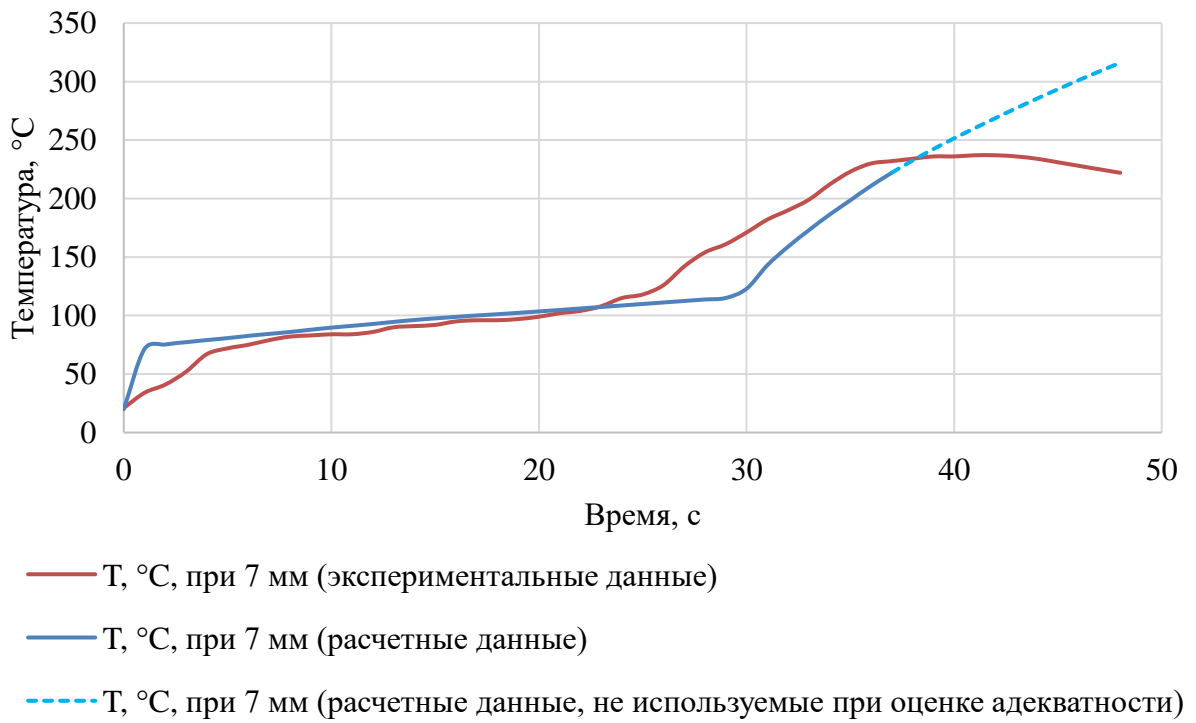


Рисунок 3.18 – Зависимость изменения температуры в слое пирофорных отложений при толщине слоя 7 мм от времени нагрева (расчетные и экспериментальные данные)

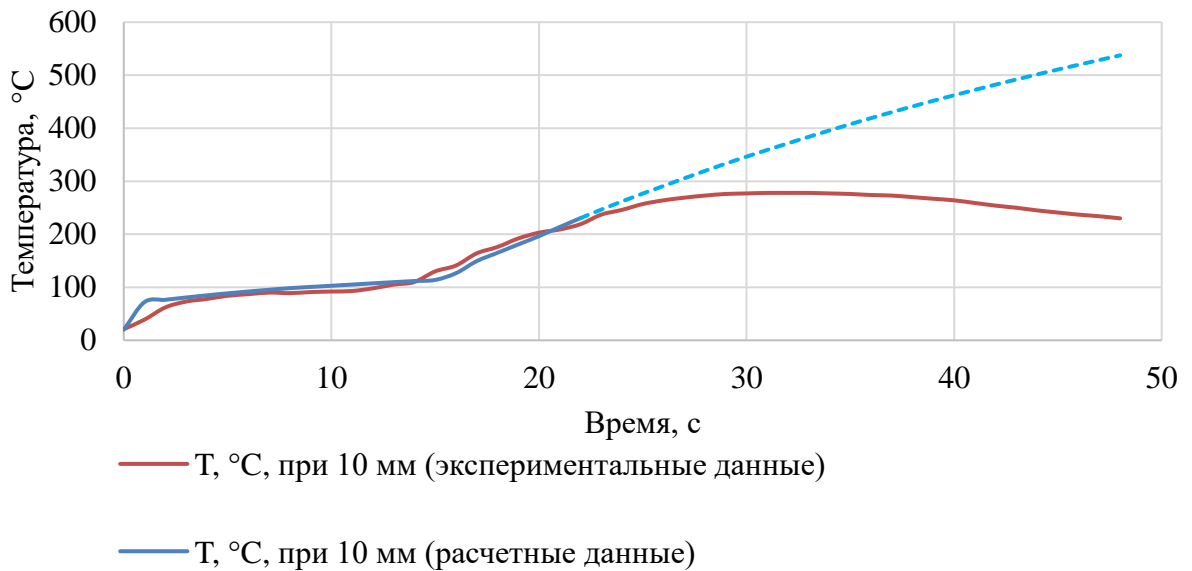


Рисунок 3.19 – Зависимость изменения температуры в слое пирофорных отложений при толщине слоя 10 мм от времени нагрева (расчетные и экспериментальные данные)

В рисунках 3.18 и 3.19 штриховой линией представлены данные, которые не используются при проверке адекватности математической модели. Это обусловлено тем, что в РВС при достижении температуры 216 °С находящаяся в составе пирофорных отложений сера испаряется и ее пары самовоспламеняются, что не учитывается в данной модели.

Результаты расчета значения критерия Фишера для проверки адекватности математической модели нагрева пирофорных отложений толщиной 7 и 10 мм приведены в приложении таблицах 3.8 и 3.9 соответственно.

Значение критерия Фишера для данных в таблице 3.8 составляет $F_{on} = 105,79$, табличное значение критерия Фишера $F_T = 4,13$.

Значение критерия Фишера для данных в таблице 3.9 составляет $F_{on} = 258,23$, табличное значение критерия Фишера $F_T = 4,38$.

В обоих случаях полученные значения критерия Фишера $F_{on} > F_N$, что говорит об адекватности полученной модели самонагрева пирофорных отложений при их толщине 7 и 10 мм. Адекватность модели ограничивается максимальной температурой нагрева 216 °С (температура самовоспламенения паров серы).

Таблица 3.8 – Расчетные данные по формулам (3.33)–(3.35) для пирофорных отложений толщиной 7 мм

Время, мин	Температура		Время, мин	Температура		\bar{y}	\hat{y}	$S^2\{y\}$	$S_{ост}^2$
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	20	20,00	19	97	102,30	107,96	112,24	49577,5	455,21
1	34	71,39	20	99	103,52				
2	41	75,28	21	102	104,78				
3	52	77,22	22	104	106,05				
4	67	79,04	23	108	107,34				
5	72	80,72	24	115	108,62				

Продолжение таблицы 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	75	82,65	25	118	109,91				
7	79	84,32	26	126	111,19				
8	82	85,95	27	142	112,47				
9	83	87,88	28	154	113,75				
10	84	89,69	29	161	115,04				
11	84	91,22	30	171	122,91				
12	86	92,81	31	182	142,97				
13	90	94,58	32	190	158,83				
14	91	96,22	33	199	172,91				
15	92	97,58	34	212	186,24				
16	95	98,86	35	223	198,52				
17	96	100,07	36	230	210,90				
18	96	101,12							

Таблица 3.9 – Расчетные данные по формулам (3.33)–(3.35) для пирофорных отложений толщиной 10 мм

Время, мин	Температура		Время, мин	Температура		\bar{y}	\hat{y}	$S^2\{y\}$	$S_{\text{ост}}^2$
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет				
0	21	20,00	11	93	105,13	113,23	110,31	41316,00	178,82
1	39	72,05	12	98	107,42				
2	62	76,39	13	105	109,67				
3	73	80,69	14	110	111,80				
4	78	84,81	15	130	113,88				
5	84	88,56	16	141	126,51				
6	87	92,04	17	164	149,28				
7	90	95,27	18	176	164,99				
8	89	98,33	19	192	180,76				
9	91	100,63	20	203	196,34				
10	92	102,87	21	209	213,72				

3.3 Скорость сероводородной коррозии в паровоздушной среде РВС с топочным мазутом и прямоугольным бензином

Подготовленные образцы помещались в установку и экспонировались в течение определенного времени. Образцы периодически вынимались (после 408, 1848 и 2400 ч) и взвешивались на аналитических весах с точностью $\pm 10^{-4}$ г. Исследование образцов было осуществлено при различных концентрациях сероводорода (0,02, 0,2 и 0,5 % об.).

В результате экспонирования образцов в установке в течение 408, 1848 и 2400 ч соответственно были получены следующие данные об изменении их массы при различной концентрации сероводорода в газовой среде топочного мазута и прямоугольного бензина. Погрешность составила $\pm 0,03$ г/(м²·ч).

С использованием полученных экспериментальных данных были рассчитаны значения скорости равномерной коррозии испытуемых образцов в соответствии с ГОСТ 9.908-85 [25]. Изменение скорости равномерной коррозии показано на рисунках 3.20, 3.21 соответственно.

Анализ рисунков 3.20 и 3.21 свидетельствует о симбатном характере рассматриваемых зависимостей для прямоугольного бензина и топочного мазута.

При концентрации сероводорода 0,02 % об. скорость равномерной коррозии при экспонировании образцов стали в течение 100 дней была практически постоянной и находилась в интервале 0,0200 – 0,0371 в г/(м²·ч) как для паровоздушного пространства топочного мазута, так и для паровоздушного пространства прямоугольного бензина. При более высоком содержании сероводорода в паровоздушном пространстве топочного мазута, а именно 0,2 и 0,5 % об, в первые 18 дней эксперимента скорость равномерной коррозии не изменялась и составила 0,1515 г/(м²·ч) и 0,2909 г/(м²·ч). Далее во временном интервале от 18 до 78 дней наблюдался рост скорости равномерной коррозии до 0,3473 и 0,6526 г/(м²·ч) при концентрации сероводорода в паровоздушном пространстве 0,2 и 0,5 % об. соответственно [3]. При содержании сероводорода в

паровоздушном пространстве прямогонного бензина 0,2 и 0,5 об. % скорость равномерной коррозии также не изменялась и составила 0,1925 и 0,2972 г/(м²·ч) соответственно. При увеличении временного интервала до 78 дней скорость коррозии увеличилась до 0,3358 и 0,6634 г/(м²·ч) при объемных концентрациях сероводорода 0,2 и 0,5 % об. соответственно. Следует отметить, что при увеличении времени экспонирования до 100 суток скорость равномерной коррозии изменялась в пределах погрешности ее определения [6].

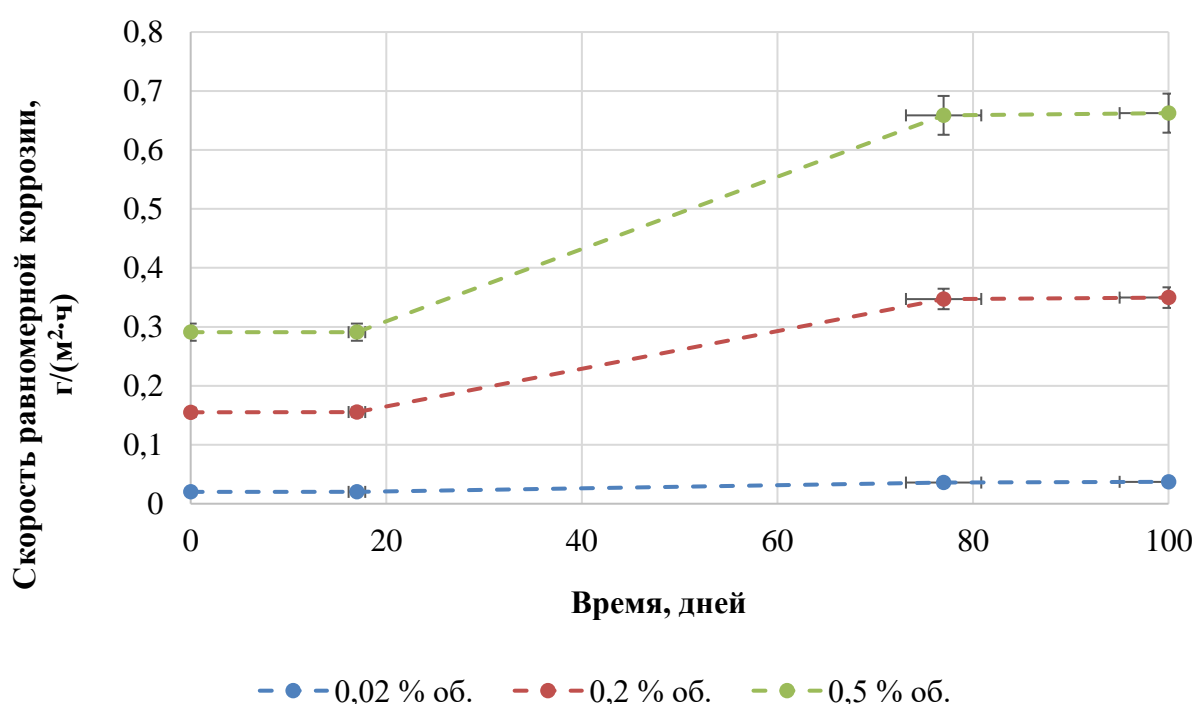


Рисунок 3.20 – Изменение скорости равномерной коррозии в паровоздушной среде топочного мазута от времени экспонирования образцов стали Ст3 при различной концентрации сероводорода

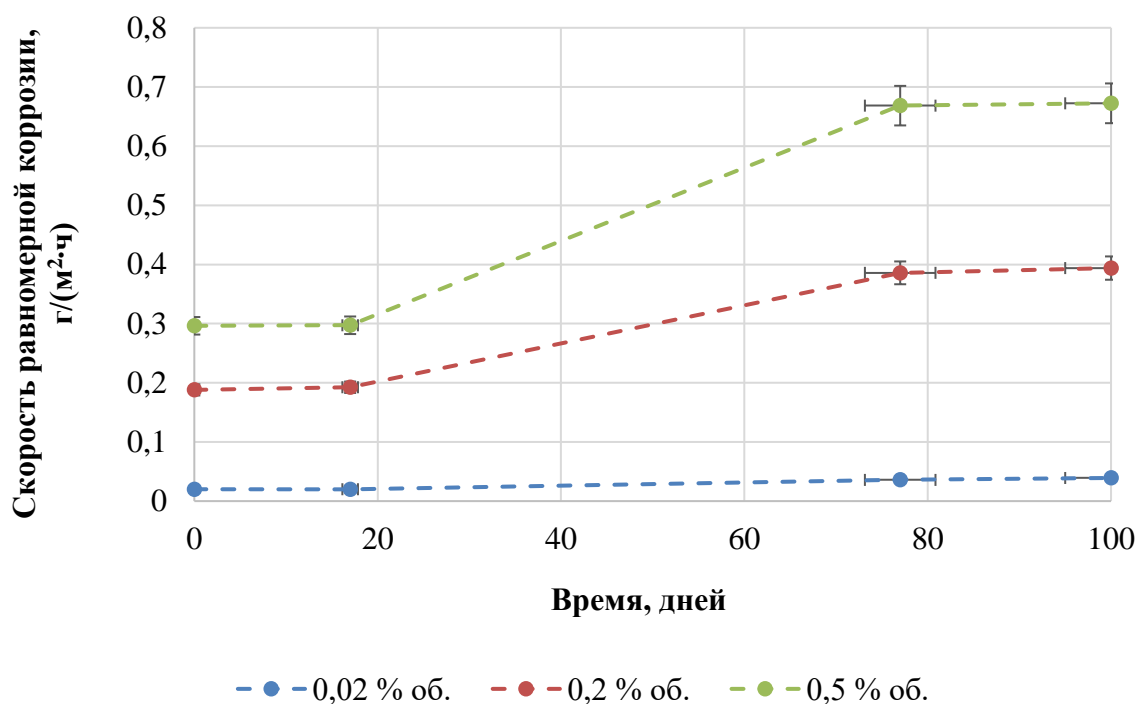


Рисунок 3.21 – Изменение скорости равномерной коррозии в паровоздушной среде прямогонного бензина от времени экспонирования образцов стали Ст3 при различной концентрации сероводорода

Объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно следующим образом. В первые 18 дней эксперимента на поверхности металла образуется пленка оксида железа (II, III) с небольшими вкраплениями сульфидов железа, которая препятствует дальнейшей коррозии. Это подтверждается и в исследованиях [12]. При дальнейшем протекании реакции пленка разрушается, 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 подтверждается результатами исследований, приведенными в разделе 3.4.

Зависимости усредненных скоростей равномерной коррозии при концентрациях сероводорода от 0,02 до 0,5 % об. в паровоздушной среде топочного мазута и прямогонного бензина представлены на рисунках 3.22 и 3.23 соответственно.

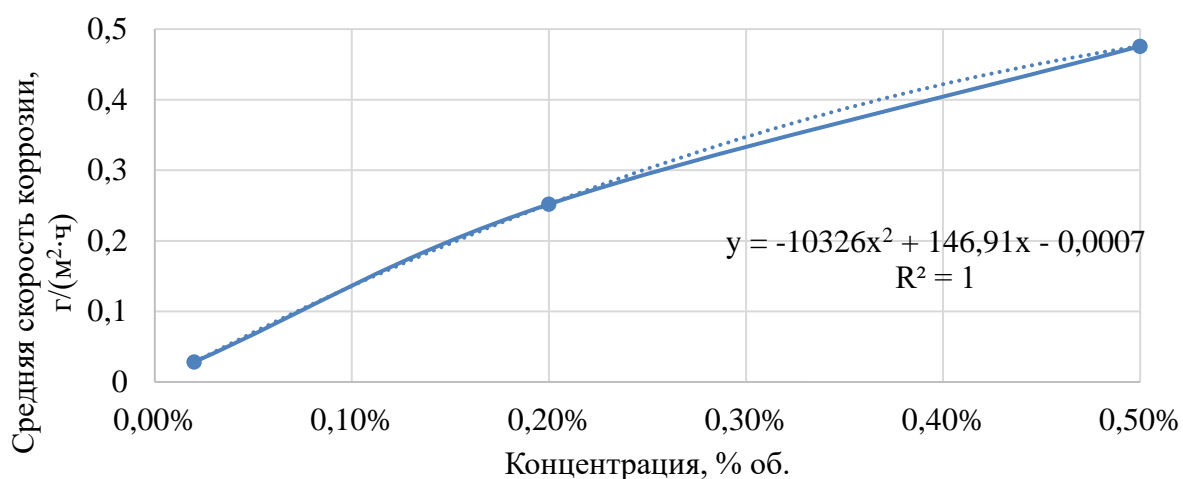


Рисунок 3.22 – Зависимость усредненных скоростей равномерной коррозии от концентрации сероводорода от 0,02 до 0,5 % об. в паровоздушной среде топочного мазута

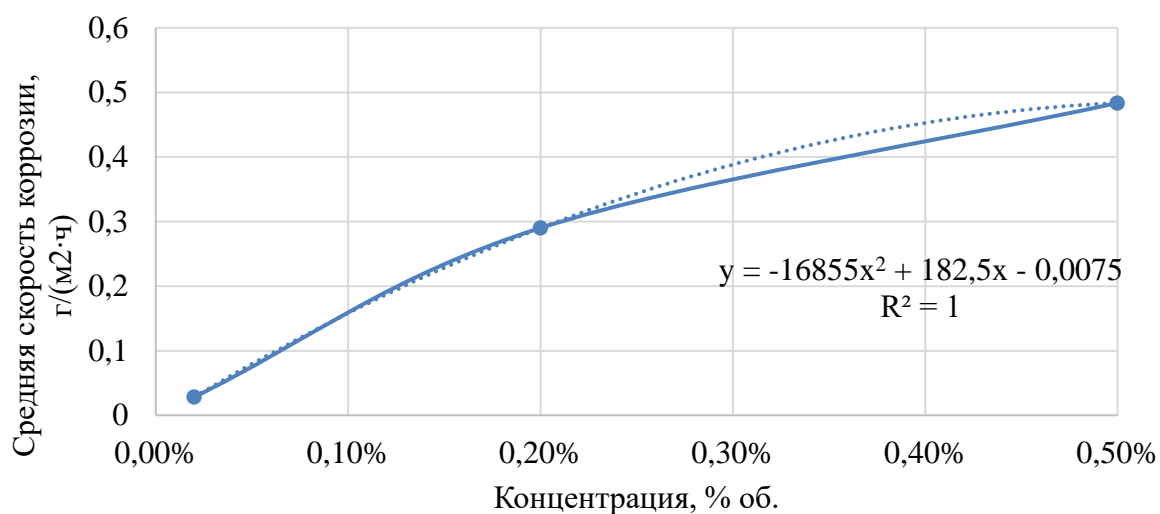


Рисунок 3.23 – Зависимость усредненных скоростей равномерной коррозии от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина

Из рисунков 3.22 и 3.23 видно, что увеличение концентрации сероводорода от 0,02 до 0,2 % об. приводит к увеличению скорости равномерной коррозии образцов. Следует отметить совпадение расчетных и экспериментальных величин скорости равномерной коррозии в указанном концентрационном интервале. При

увеличении концентрации сероводорода от 0,2 до 0,5 % об. значение скорости равномерной коррозии, полученной в результате эксперимента, несколько ниже расчетных. Отрицательный коэффициент в уравнении линии тренда свидетельствует о замедлении процесса с дальнейшим ростом концентрации сероводорода в паровоздушном пространстве РВС.

На практике кроме скорости равномерной коррозии определяют и глубинный показатель коррозии, который свидетельствует о глубине проникновения коррозионного разрушения в металл.

Изменение скорости глубинной коррозии показано на рисунках 3.24, 3.25 соответственно.

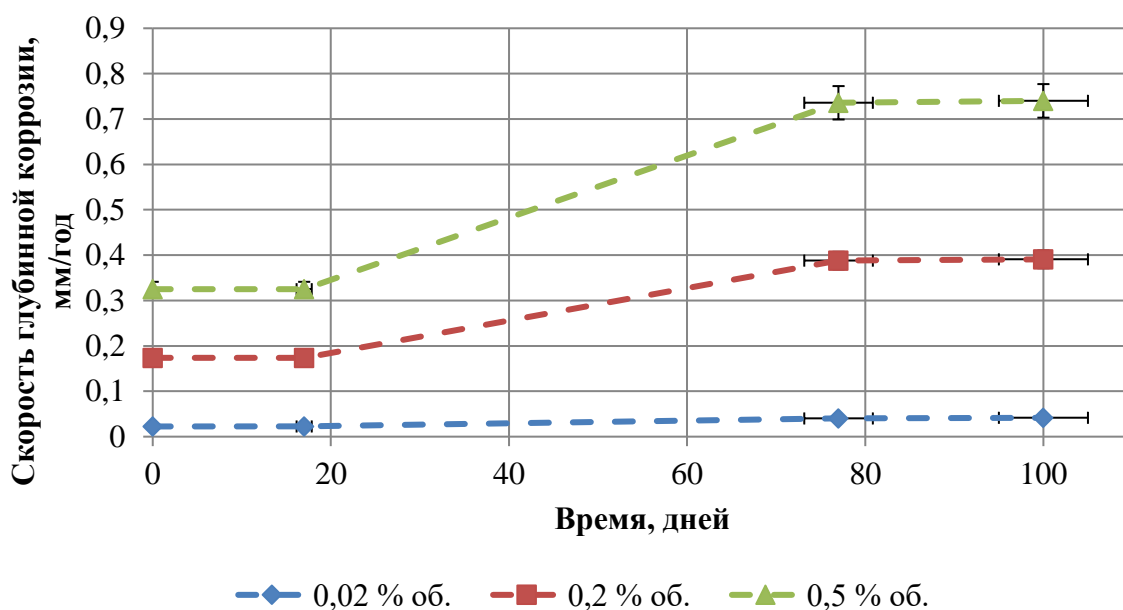


Рисунок 3.24 – Изменение скорости глубинной коррозии в паровоздушной среде топочного мазута от времени экспонирования образцов стали Ст3 при различной концентрации сероводорода

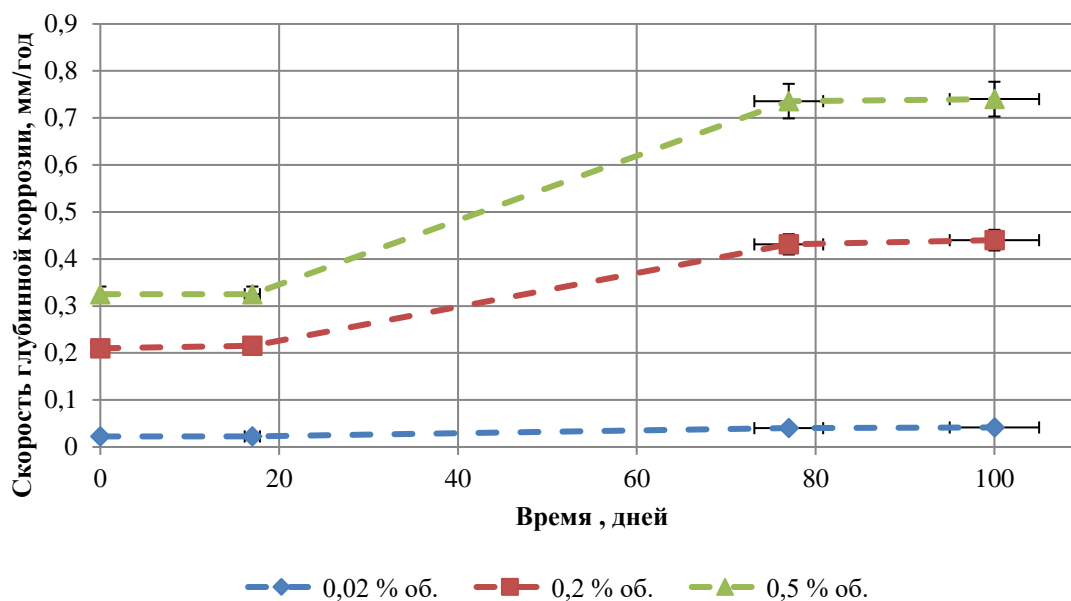


Рисунок 3.25 – Изменение скорости глубинной коррозии в паровоздушной среде прямогонного бензина от времени экспонирования образцов стали Ст3 при различной концентрации сероводорода

Анализ полученных экспериментальных данных по изменению скорости глубинной коррозии свидетельствует о том, что кривые на рисунках 3.24 и 3.25 носят симбатный характер. При концентрации сероводорода 0,02 % об. скорость коррозии при экспонировании образцов стали в течение 100 дней была практически постоянной и находилась в интервале 0,02 – 0,04 в мм/год как для паровоздушного пространства топочного мазута, так и для паровоздушного пространства прямогонного бензина. При более высоком содержании сероводорода в паровоздушном пространстве топочного мазута, а именно 0,2 и 0,5 % об, в первые 18 дней эксперимента скорость глубинной коррозии не изменялась и составила 0,17 мм/год и 0,32 мм/год соответственно, а в паровоздушном пространстве прямогонного бензина – 0,22 мм/год и 0,33 мм/год. Далее во временном интервале от 18 до 78 дней наблюдался рост скорости равномерной коррозии до 0,39 и 0,74 мм/год в паровоздушном пространстве топочного мазута при концентрации сероводорода 0,2 и 0,5 % об. соответственно и до 0,43 и 0,74 мм/год в паровоздушном пространстве прямогонного бензина. При продолжении

эксперимента до 100 дней скорость глубинной коррозии была практически постоянной и не повышалась более чем на 0,01 – 0,02 г/(м²·ч), иными словами, не превышала погрешности определения.

Следует отметить, что в паровоздушном пространстве прямогонного бензина процесс глубинной коррозии протекает несколько активнее, чем в паровоздушном пространстве топочного мазута.

Скорость роста пирофорных отложений можно определить по формуле (1.12) применяя глубинную скорость коррозии металла:

$$V_p = K \frac{\rho_{сн}}{\rho_{ПО}\mu_{Fe}}$$

Распределение расчетных значений скорости роста пирофорных отложений в средах топочного мазута и прямогонного бензина представлено на рисунках 3.26 и 3.27.

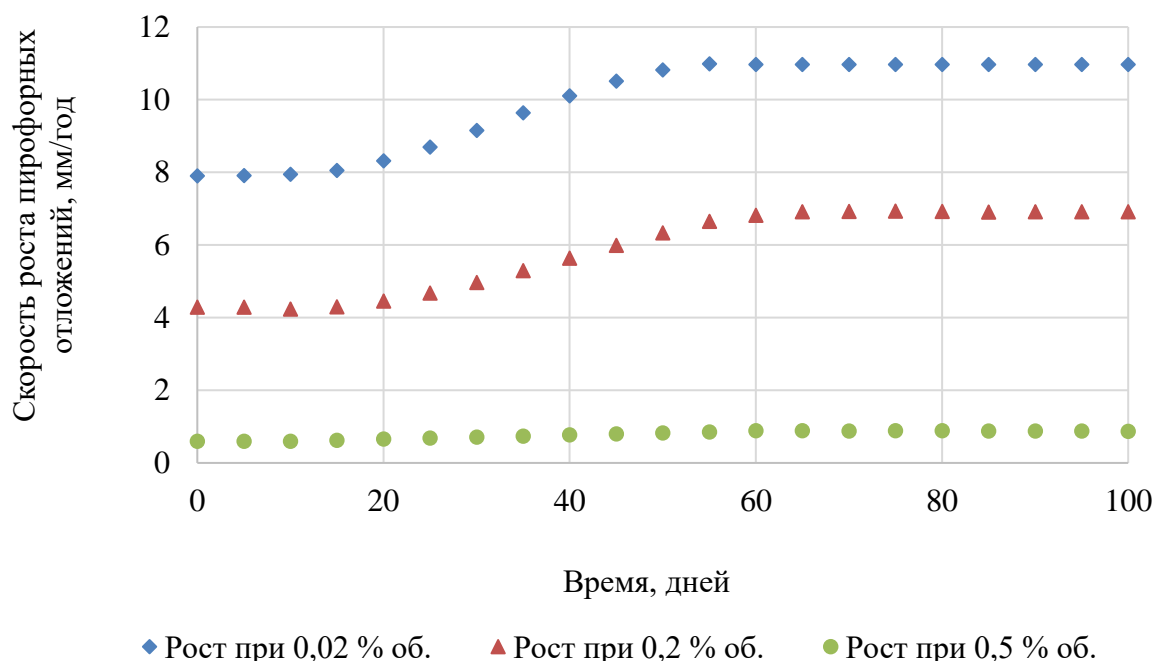


Рисунок 3.26 – Зависимость расчетных значений скорости роста пирофорных отложений при концентрациях сероводорода от 0,02 до 0,5 % об. в паровоздушной среде топочного мазута

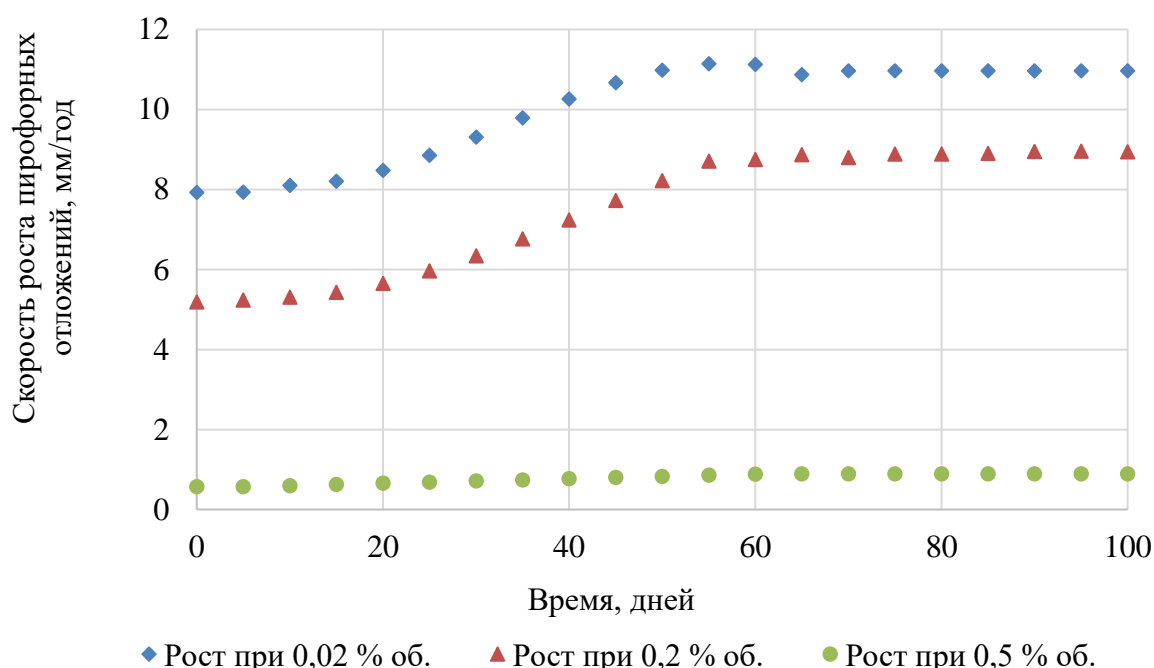


Рисунок 3.27 – Зависимость расчетных значений скорости роста пиррофорных отложений при концентрациях сероводорода от 0,02 до 0,5 % об. в паровоздушной среде топочного мазута

Зависимости, представленные на рисунках 3.26, 3.27, позволяют установить соответствие между толщиной пиррофорных 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.

3.4 Исследование состава и структуры продуктов сероводородной коррозии

При исследовании зависимости скорости сероводородной коррозии в паровоздушной среде РВС с топочным мазутом и прямогонным бензином от времени экспонирования стальных образцов в лабораторной установке (см. раздел 3.3) на их поверхности были обнаружены продукты коррозии. Фото образцов представлено на рисунке 3.28.

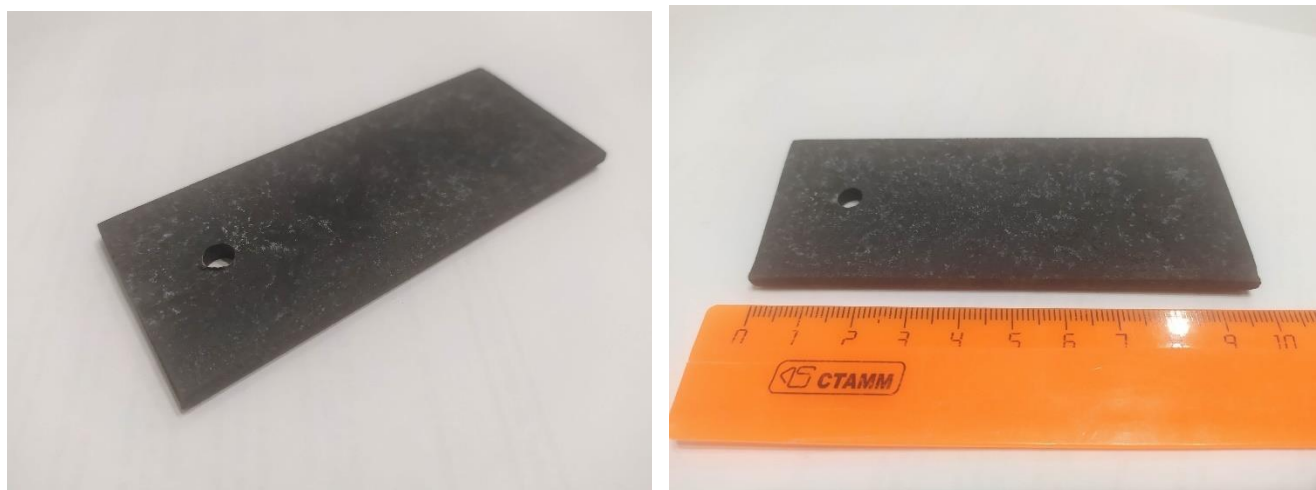


Рисунок 3.28 – Фотографии образцов, экспонировавшихся в лабораторной установке, с образовавшимися продуктами коррозии темного цвета на их поверхности

Для проведения исследований пирофорных отложений, которые принимают участие в экзотермической реакции окисления, проводили изучение их элементного состава на электронном микроскопе VEGA 3 SBH с приставкой для элементного анализа.

Продукты коррозии с поверхности образцов удалялись механическим путем (фотографии удаленных с поверхности образцов продуктов коррозии представлены на рисунке 3.29).



Рисунок 3.29 – Фотографии удаленных с поверхности образцов продуктов коррозии

На рисунке 3.30 представлена спектрограмма сканирующей электронной микроскопии продуктов коррозии, образующихся после 18 дней экспонирования.

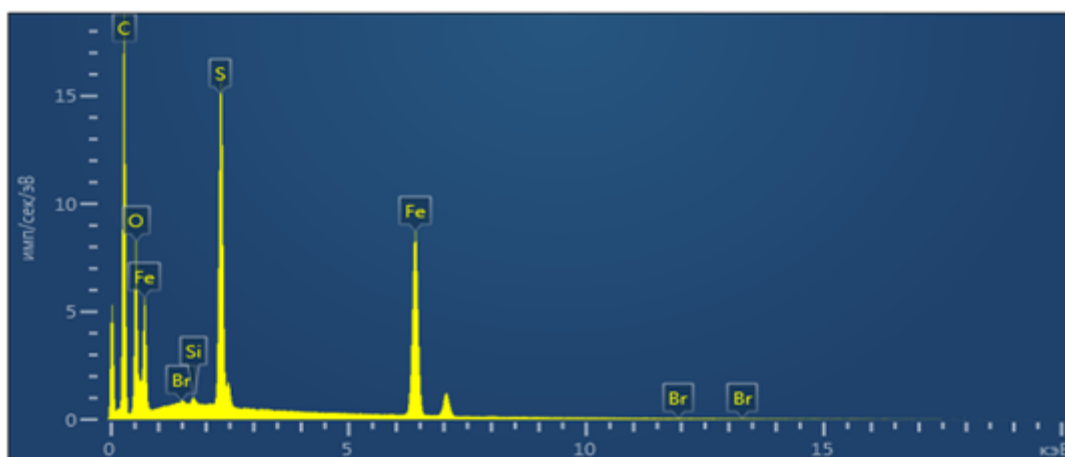


Рисунок 3.30 – Спектрограмма сканирующей электронной микроскопии продуктов коррозии после 18 дней экспонирования.

Из рисунка 3.30 видны характерные пики элементов железа, серы и кислорода. Данные элементного анализа по результатам сканирующей электронной микроскопии представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Элементный анализ продуктов сероводородной коррозии, полученных в лабораторной установке после 18-ти дней экспонирования образцов стали

Элемент	S	Fe	O	Si	Br
Содержание, %	15,22	38,29	46,01	0,23	0,25

По данным таблицы 3.10 можно сделать вывод о том, что в первые 18 дней экспонирования образцов стали в лабораторной установке на их поверхности образуется защитная пленка, образованная, в основном, оксидом железа (II, III) с примесью сульфида железа (II).

На рисунке 3.31 представлена спектрограмма сканирующей электронной микроскопии продуктов коррозии, образующихся после 100 дней экспонирования. Данные элементного анализа по результатам сканирующей электронной микроскопии представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Элементный анализ продуктов сероводородной коррозии, полученных в лабораторной установке после 100 дней экспонирования образцов стали

Элемент	S	Fe	O	Si	Cl
Содержание, %	26,52	60,03	12,53	0,31	0,61

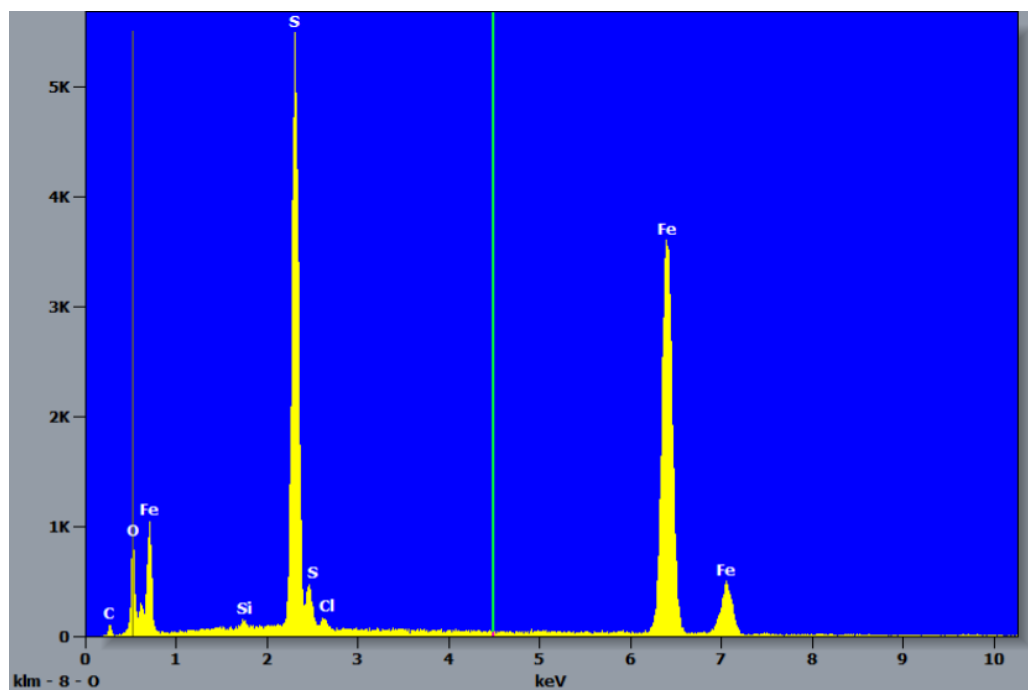


Рисунок 3.31 – Спектрограмма сканирующей электронной микроскопии продуктов коррозии после 100 дней экспонирования.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов коррозии представлены на рисунке 3.32.

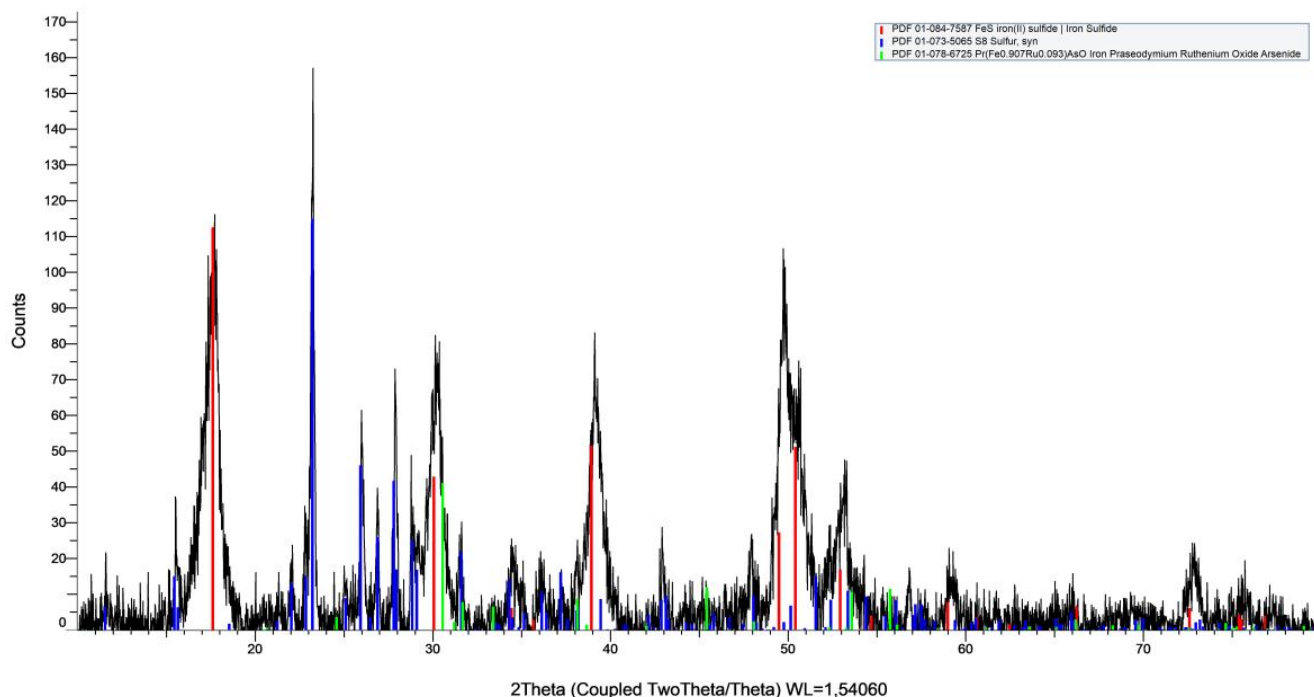


Рисунок 3.32 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов коррозии

С 19-го по 77-ой дни экспонирования образцов происходит разрушение защитной оксидной пленки путем взаимодействия ее с сероводородом. На поверхности стали образуются сульфиды и полисульфиды железа, имеющие достаточно рыхлую структуру. Поэтому именно в указанный временной интервал экспонирования образцов наблюдается рост скорости сероводородной коррозии стали.

Начиная с 78-го дня экспонирования состав продуктов коррозии меняется. На поверхности стали образуется плотная макинавитовая пленка, которая кристаллизуется в тетрагональной кристаллической системе (рисунок 3.32). Она представляет собой искаженный плотно упакованный кубический массив атомов серы с некоторыми зазорами, заполненными атомами железа. Подтверждением этому служат данные элементного анализа и сканирующей электронной микроскопии, полученные для продуктов коррозии после 100 дней экспонирования в лабораторной установке (рисунок 3.31 и таблица 3.8). Как видно из рисунка 3.31 и таблицы 3.8 в продуктах коррозии практически в 4 раза уменьшается массовая доля кислорода и в 2 раза увеличивается массовая доля серы. При этом массовая

доля железа увеличивается с 38 до 60 масс. %. Сканирующая электронная микроскопия показывает хорошо сформированные массивные мелкоперые кристаллы, имеющие спайность, что характерно для макинавита. Следует отметить и присутствие в продуктах сероводородной коррозии орторомбической серы, которая представляет собой наиболее распространенную устойчивую модификацию [83] (рисунок 3.31). Оксид железа (II, III) присутствует в следовых количествах.

Наличие макинавитовой структуры сульфида железа объясняет полученные данные о замедлении скорости роста продуктов коррозии, начиная с 78-го дня экспонирования образцов в лабораторной установке.

Интересно отметить, что об образовании плотной макинавитовой пленки на внутренних стенках РВС свидетельствуют и результаты элементного анализа пирофорных отложений, взятых с резервуаров для хранения сернистой нефти перед их очисткой [12], выполненного методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Методом сканирующей электронной микроскопии получены фотографии поверхности продуктов коррозии после 18 и 100 дней экспонирования образцов (рисунки 3.33 и 3.34 соответственно), определены размеры их «хлопьев».

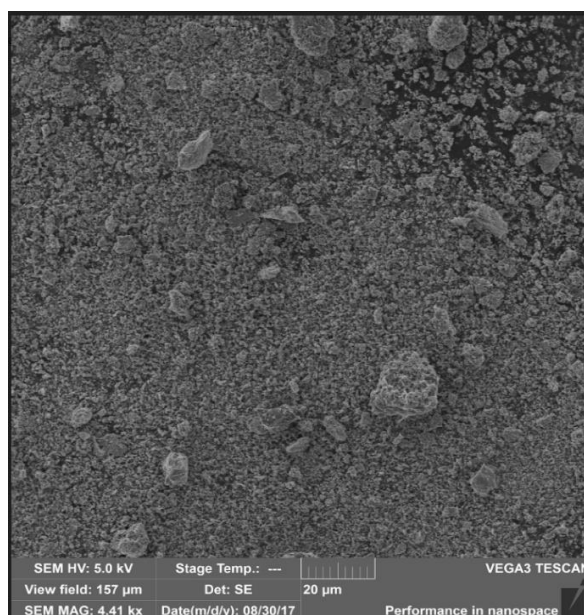


Рисунок 3.33 Микрофотографии поверхности продуктов коррозии после 18 дней экспонирования образцов (разрешение 4,41 кх)

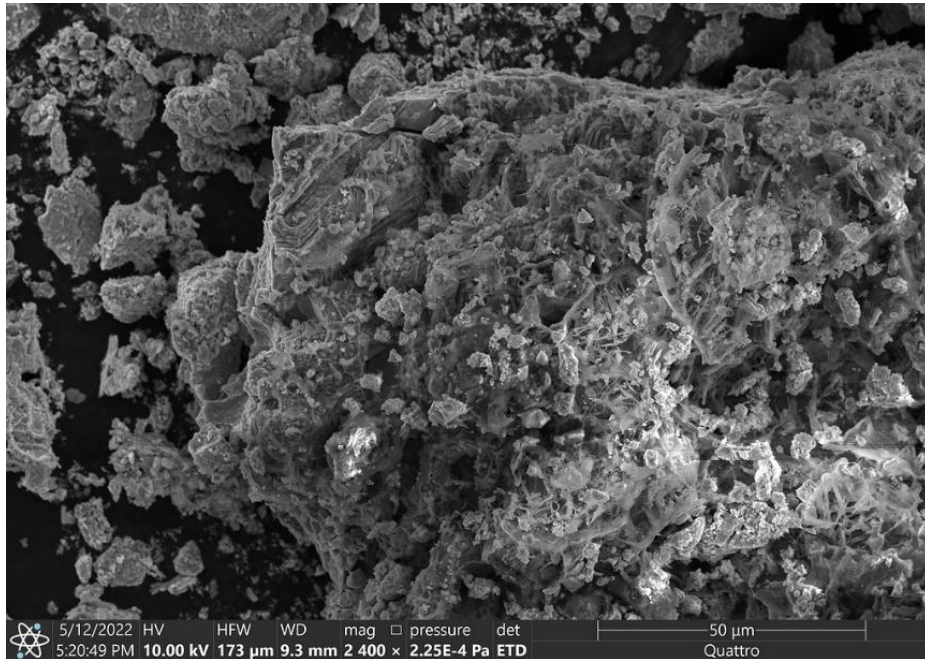


Рисунок 3.34 Микрофотография поверхности продуктов коррозии после 100 дней экспонирования образцов (разрешение 2,4 кх)

Средний размер частиц продуктов коррозии после 18 дней экспонирования составил 8,14 мкм, после 100 дней экспонирования 18,53 мкм.

3.5 Композитные материалы для защиты внутренней поверхности резервуаров вертикальных стальных от образования пирофорных отложений

3.5.1 Разработка составов композитных материалов

Для защиты внутренних поверхностей РВС от образования пирофорных отложений было разработано 8 композитных покрытий. Компоненты и их содержание в защитных композициях указаны в таблице 3.12.

В качестве матриц композитных материалов использовались акриловая эмульсия и полиуретановая смола. В качестве наполнителей (армирующих веществ) использовали диоксид кремния марки «Ковелос 35/01 Т» и диоксид

титана. Диоксид кремния марки «Ковелос 35/01 Т» имеет химическую формулу SiO_2 . Средний размер частиц – 6-9 мкм. Насыпная плотность при 20°C составляет 60-100 г/л.

Таблица 3.12 – Состав композиций для защиты ПВХ от образования пирофорных отложений

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					

Следует отметить, что оба оксида обладают антипирлирующими 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, на наш взгляд, его использование в качестве наполнителя композитных материалов для защиты от пирофорных продуктов сероводородной коррозии весьма перспективно.

На разработанные композиции были получен Патент на изобретение «Защитный состав от образования пирофорных отложений, образованных соединениями сероводорода с железом» [59].

3.5.2 Исследование диоксида титана методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии

Для определения характеристик используемого диоксида титана использовали сканирующую электронную микроскопию и рентгенофазовый анализ.

На рисунке 3.35 приведены микрофотографии частиц диоксида титана, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

Анализ рисунка 3.35 показывает, что частицы диоксида титана имеют неправильную форму и размеры от 0,7 до 3 мкм, со средним значением 1,5 мкм. Частицы диоксида титана, имеющие разные размеры объединены в кластеры.

На дифрактограмме полученного образца (рисунок 3.36) наблюдается полное совпадение как по углу отражения (рисунок 3.36, а), так и по интенсивности дифракционных максимумов (рисунок 3.36, б) с дифрактограммой рутила.

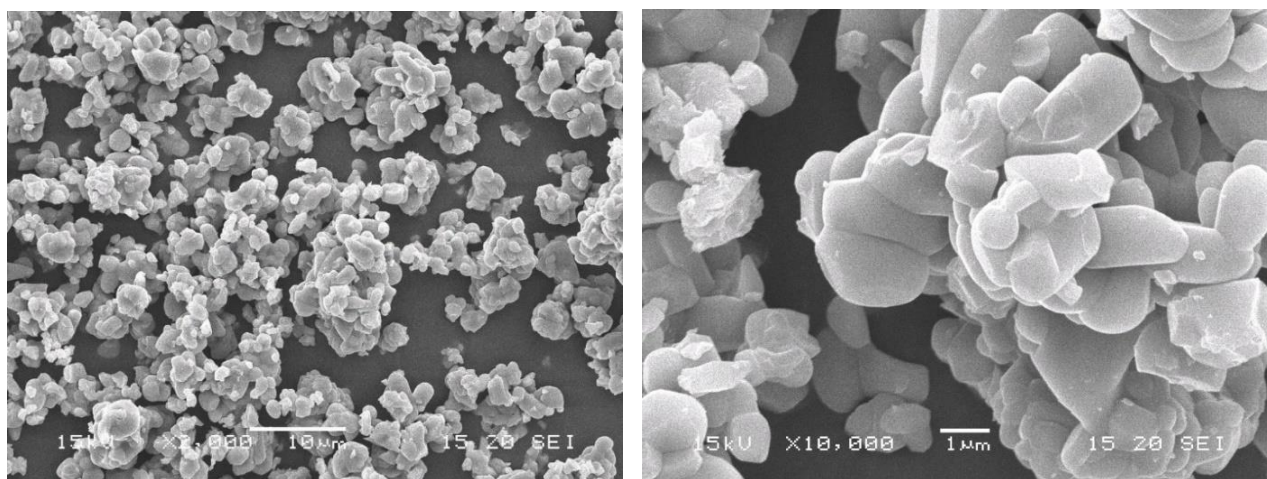


Рисунок 3.35 – Микрофотографии частиц диоксида титана, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

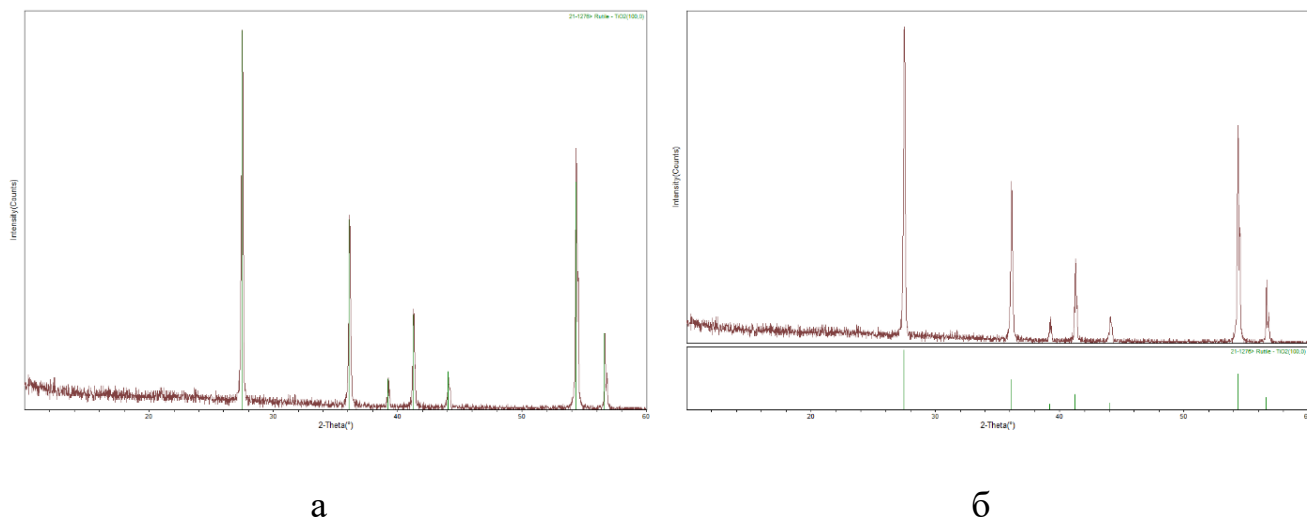


Рисунок 3.36 – Дифрактограммы образцов диоксида титана

3.5.3 Исследование адгезионных свойств композитных материалов

Адгезия покрытия к подложке – один из показателей, от которого зависит защитная способность покрытия. Поэтому перед определением защитной способности разработанных композитных покрытий были проведены исследования по оценке их адгезии к подложке. Испытания проводились методами отрыва и X-образного надреза. Методики проведения экспериментов приведены в разделе 2.8.

Результаты испытаний адгезии композитных материалов к подложке, полученные методом отрыва, представлены на рисунке 3.37.

Из анализа рисунка 3.37 видно, что более прочную адгезию к поверхности стали Ст3 имеют композитные материалы на основе полиуретановой смолы, где в качестве наполнителя используется диоксид титана. Следует отметить небольшое ухудшение адгезионных свойств композита на основе акриловой эмульсии как при увеличении содержания диоксида кремния, так и при увеличении содержания диоксида титана с 1 до 2 масс. ч.

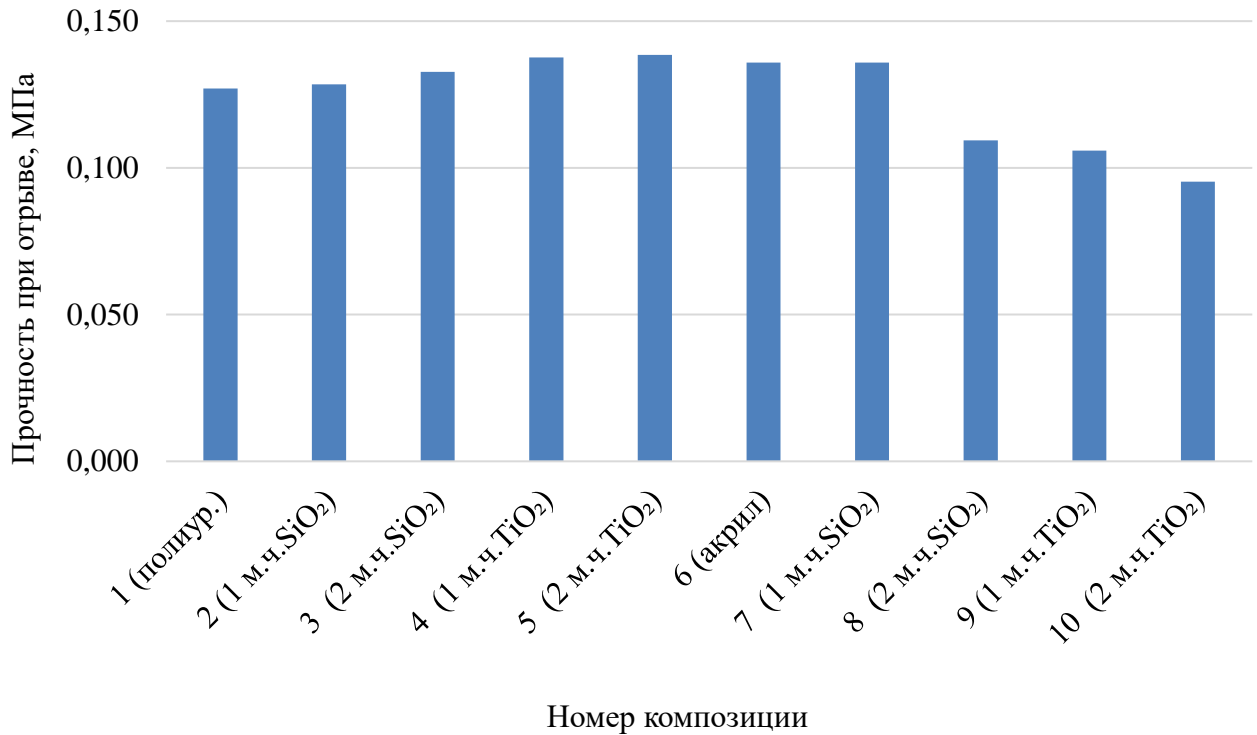


Рисунок 3.37 – Результаты испытаний адгезии к подложке из стали Ст3 композиций, представленных в таблице 3.12, полученные методом отрыва

Результаты испытаний адгезии композитных материалов к подложке, полученные методом X-образного надреза, представлены на рисунке 3.38. Согласно используемой методике с увеличением балла ухудшается адгезия покрытия к подложке.

Анализ данных рисунка 3.38 показывает, что, как и в случае определения адгезии полученных композитов методом отрыва, метод X-образного надреза показал более прочную адгезию к поверхности образцов стали у композиций на основе полиуретановой смолы. Однако в отличие от покрытий на основе акриловой эмульсии покрытия с 1 и 2 масс. ч. диоксида кремния и 1 масс.ч. диоксида титана показали высокую адгезионную прочность.

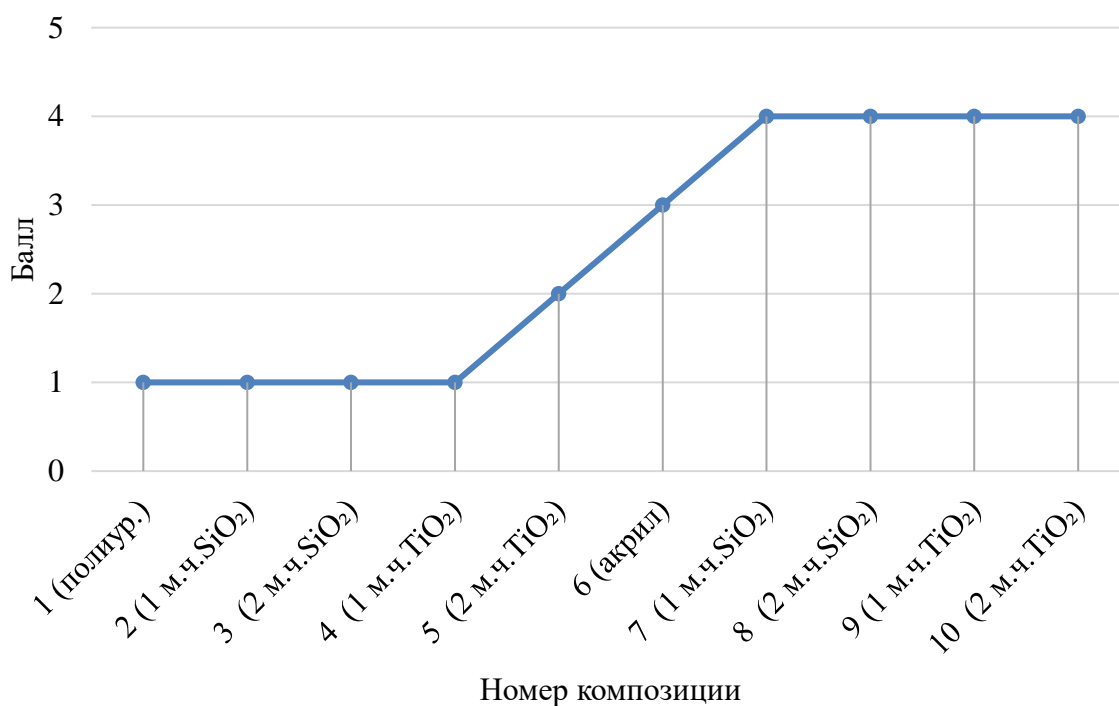


Рисунок 3.38 – Результаты испытаний адгезии к подложке из стали Ст3 композиций, представленных в таблице 3.12, полученные методом X-образного надреза

3.5.4 Исследование защитных свойств разработанных композитных материалов

Оценка защитных свойств разработанных композитных материалов против образования пирофорных отложений проводилась в паровоздушном пространстве прямоугольного бензина и топочного мазута, которое создавалось в лабораторной установке. Схема установки представлена в разделе 2.3.

Данные об изменении массы образцов, покрытых композициями на основе акриловых эмульсий, получены в результате экспонирования образцов в лабораторной установке в течение 720 ч при различной концентрации сероводорода в газовой среде прямоугольного бензина. Погрешность в определении массы составила $\pm 0,001$ г.

С использованием полученных экспериментальных данных были рассчитаны значения скорости равномерной коррозии испытуемых образцов в соответствии с ГОСТ 9.908-85 [25]. Данные представлены на рисунке 3.39.

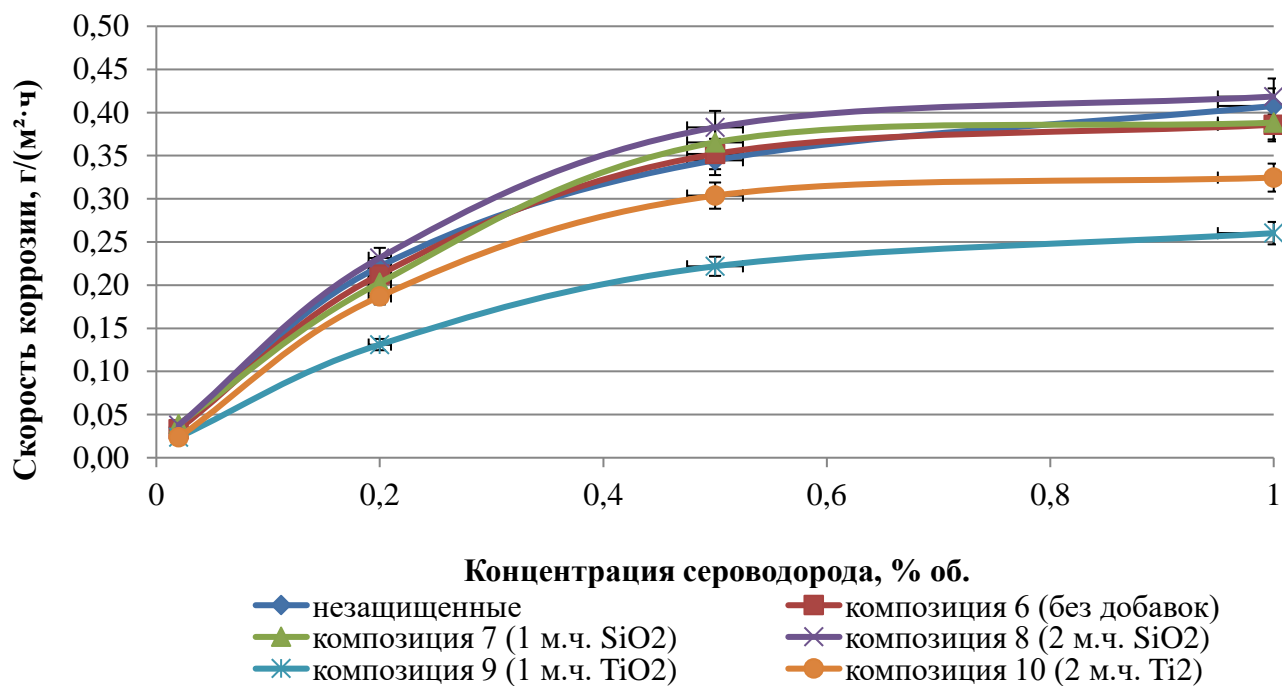


Рисунок 3.39 – Зависимость скорости равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе акриловых эмульсий, от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина

Аналогичные испытания были проведены по определению зависимости скорости равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе акриловых эмульсий, от концентрации сероводорода в паровоздушной среде топочного мазута. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3.40.

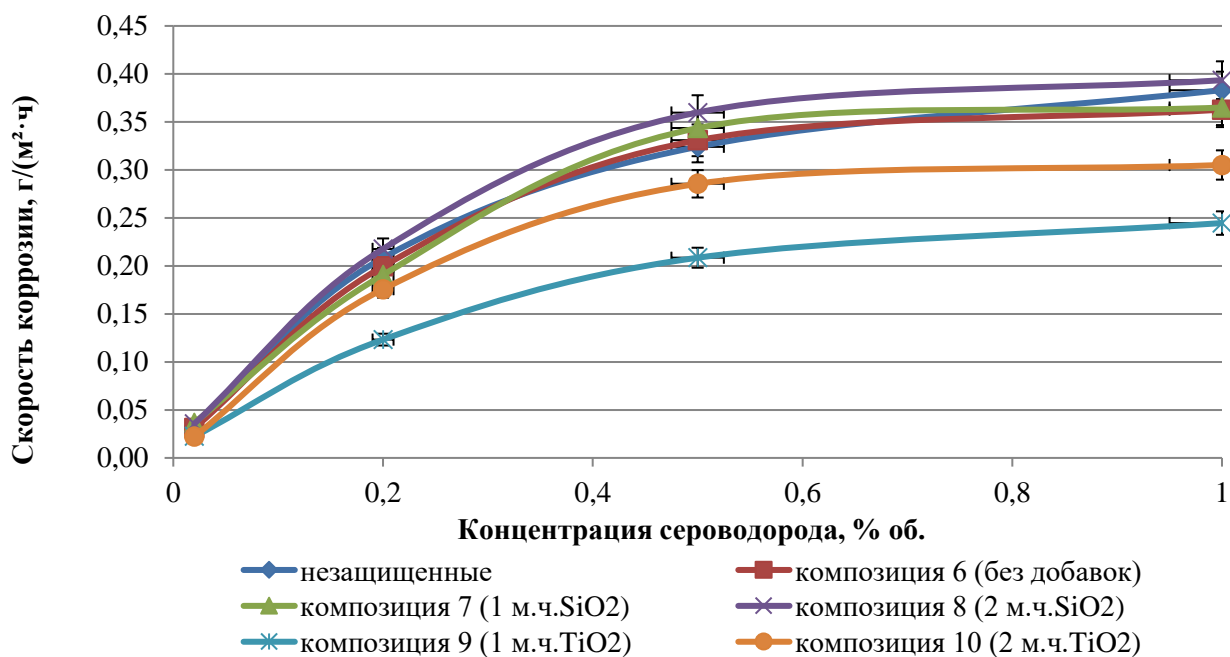


Рисунок 3.40 – Зависимость скорости равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе акриловых эмульсий, от концентрации сероводорода в паровоздушной среде топочного мазута

Как видно из рисунков 3.39 и 3.40 для всех исследуемых образцов, покрытых разработанными составами, с ростом концентрации сероводорода в паровоздушном пространстве увеличивается и скорость равномерной коррозии.

Анализ рисунков 3.39 и 3.40 показывает, что использование покрытий на основе акриловых эмульсий с диоксидом кремния приводит к небольшому увеличению скорости равномерной коррозии по сравнению с незащищенными образцами. По-видимому, объяснить установленный экспериментальный факт можно плохой адгезией указанных покрытий к поверхности образцов стали Ст3, что приводит к образованию локальных (или местных) очагов сероводородной коррозии. А местные коррозионные процессы, протекая на небольших участках поверхности, развиваются с крайне высокой скоростью [4].

Композитные материалы на основе акриловой эмульсии с диоксидом титана защищают поверхность металла, незначительно снижая скорость равномерной коррозии. Интересно отметить, что наибольшее снижение скорости коррозии

наблюдалось для покрытия на основе 100 масс. ч. акриловой эмульсии и 1 масс. ч. диоксида титана.

Следующим этапом работы явилось изучение скорости равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе полиуретановой смолы, от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина и топочного мазута.

Данные об изменении массы стальных образцов, покрытых композициями на основе полиуретановой смолы, получены в результате экспонирования образцов в лабораторной установке в течение 720 ч при различной концентрации сероводорода в газовой среде прямогонного бензина и представлены на рисунке 3.41. Погрешность определения массы составила $\pm 0,001$ г.

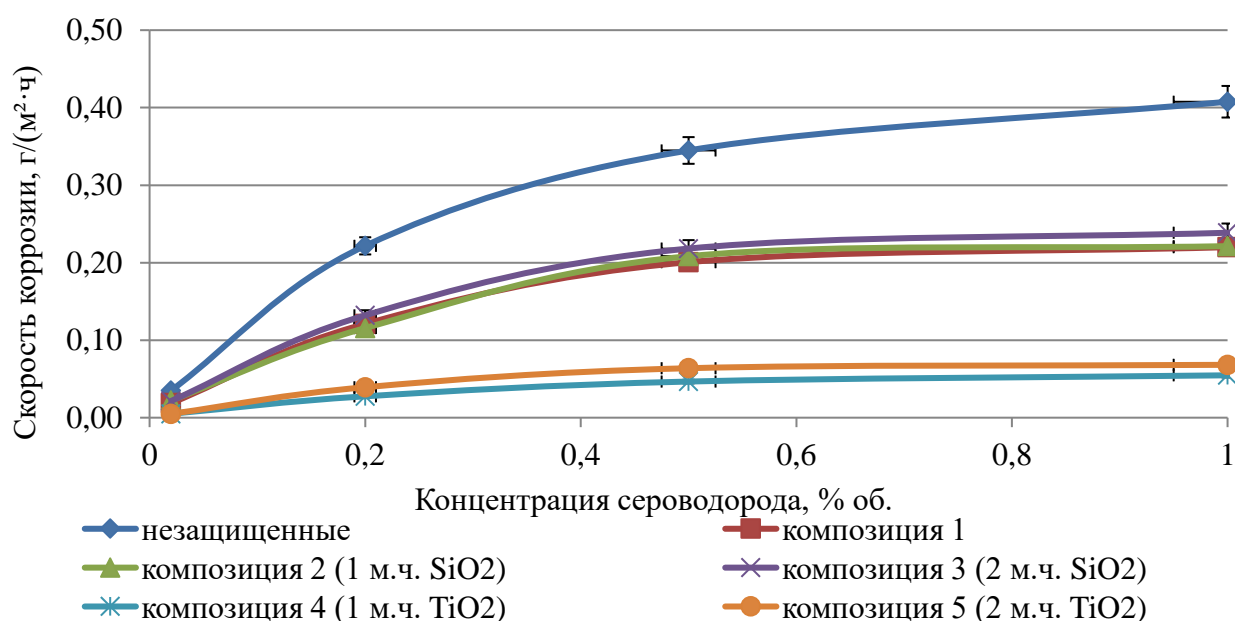


Рисунок 3.41 – Зависимость скорости равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе полиуретановой смолы, от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина

Аналогичные испытания были проведены по определению зависимости скорости равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе полиуретановой смолы, от концентрации сероводорода в паровоздушной среде топочного мазута. Результаты экспериментов приведены на рисунке 3.42.

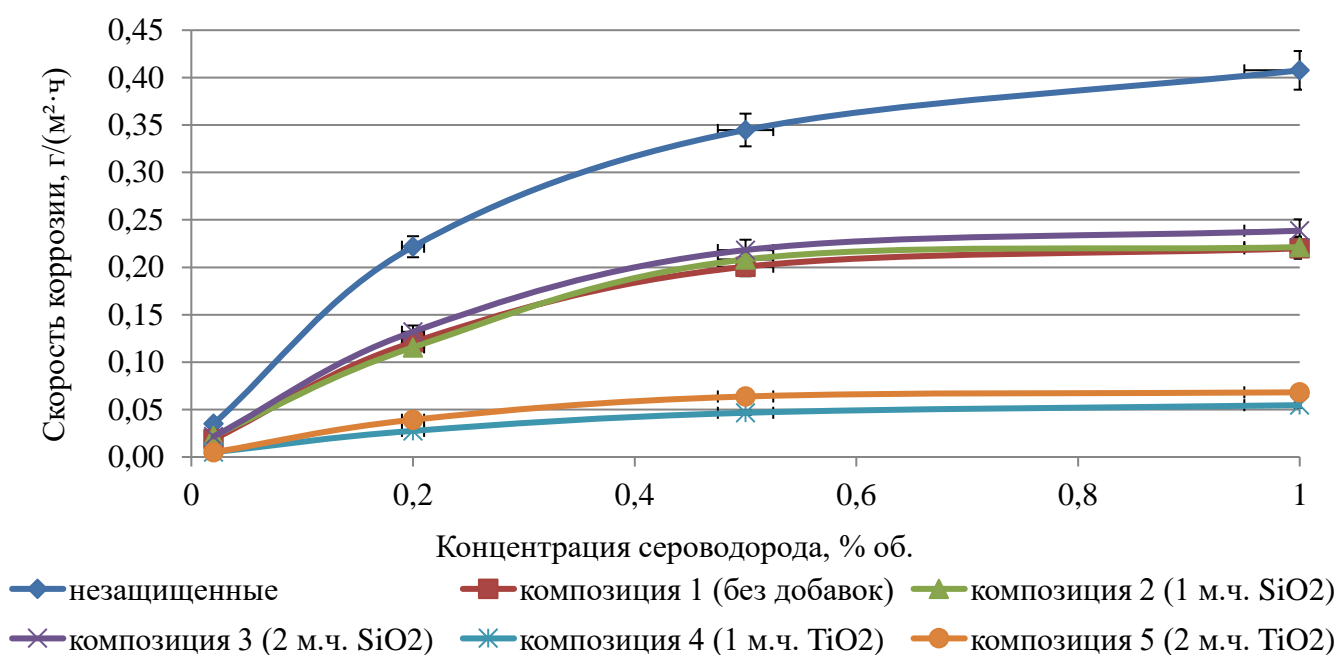


Рисунок 3.42 – Зависимость скорости равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе полиуретановой смолы, от концентрации сероводорода в паровоздушной среде топочного мазута

Анализ рисунков 3.41 и 3.42 показывает, что 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 8 раз, как в паровоздушной среде прямогонного бензина, так и в паровоздушной среде топочного мазута при содержании сероводорода 1 об.%. Так, например, при концентрации сероводорода в паровоздушном пространстве 1 об. % скорость равномерной коррозии незащищенного образца составляет 0,4076 г/м²·ч, а образца с покрытием на основе 100 масс. ч. полиуретановой смолы с добавлением 1 масс.ч. диоксида титана 0,0547 г/м²·ч.

Таким образом, добавление диоксида кремния до 1 масс. ч. практически никак не влияет на защитные способности рассматриваемых покрытий. Однако увеличение его концентрации до 2 масс. ч. снижает защитную способность покрытий практически в 2 раза. Добавление диоксида титана способствует снижению скорости коррозии, как при применении акриловых покрытий, так и при применении полиуретановых покрытий. Однако, при применении акриловых покрытий скорость коррозии все равно не снижается до значения, при котором можно говорить о достаточном отсутствии образования пирофорных отложений. Применение диоксида титана до 1 масс. ч. в полиуретановых покрытиях способствует снижению скорости коррозии в 8 раз. Увеличение добавок до 2 масс. ч., как и в случае диоксида кремния, ведет к небольшому снижению защитной способности покрытий.

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 пирофорных отложений, их динамику и последствия от них.

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

- разработку математических методов моделирования скорости роста пирофорных 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 ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей [Текст]. – М.: Металлургия, 1974. – 256 с.

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

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

4. Азовцев А.Г. Оценка защитных свойств акриловых покрытий от образования пирофорных отложений в паровоздушной среде прямогонного бензина при различной концентрации сероводорода [Текст] / А.Г. Азовцев, С.А. Сырбу // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – вып. 62(2). – С. 90-96.

5. Азовцев А.Г. Распределение пожаров на РВС от самовозгорания пирофорных отложений по месяцам [Текст] / А.Г. Азовцев, С.А. Сырбу // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов III Международной научно-практической конференции, посвященной Году культуры безопасности, Иваново, декабрь 2019 г. - Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2019. – С. 17-19.

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

7. Андросов А.С. Влияние состава атмосферы на самовозгорание пирофорных отложений, образовавшихся в резервуарах с сернистой нефтью [Текст] / А.С. Андросов, И.Р. Бегишев, А.К. Беликов и др. // Журнал Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – №11. – С. 61–66.

8. Бейлин Ю.А. Коррозионные пирофорные отложения как промоторы самовозгорания резервуаров с сернистой нефтью [Текст] / Ю.А. Бейлин, Л.А. Нисельсон, И.Р. Бегишев, Л.И. Филимонов, Б.А. Шишканов, И.И. Ащеулова, А.Н. Подобаев, И.И. Реформаторская // Журнал Защита металлов, т. №43, вып. №3. – 2007. – С. 290-295.

9. Белых А.Ф. Фахрисламов Р.З. Проблемы снижения тепловпотерь и обеспечение пожарной безопасности конструкций тепловой изоляции [Текст] / А.Ф. Белых, Р.З. Фахрисламов // Журнал Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – т. 19 – №7. – С. 22-28.

10. Беляев Н.М. Методы нестационарной теплопроводности: Учеб. пособие для вузов [Текст] / Н.М. Беляев, А.А. Рядно – М.: Высш. школа 1978. – 328 с.

11. Борисов И.М. Кинетическая модель реакции окисления нефтяных сульфидов пероксосоединениями хрома (VI) [Текст] / И.М. Борисов, З.Ш. Газизова, Т.Г. Ведерникова, А.В. Байбуртли // Башкирский химический журнал. – 2014. – т. 21. – № 3. С. 42-49.

12. Бояров А.Н. Механизм формирования и защита от самовозгорания пирофорных отложений в вертикальных резервуарах (на примере ОАО «Самаранефтегаз») [Текст]: дисс. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Бояров Антон Николаевич – Уфа, 2010. – 129 с.

13. Бояров А.Н. Роль подложки при самовоспламенении пирофоров [Текст] // Энергоэффективность. Проблемы и решения. Матер. научн.-практ. конф. 23 октября 2008 г. в рамках VIII Российского энергетического форума. – Уфа, 2008. – С. 53-55.

14. Верескунов В.К. Организация работы по профилактике пожаров на промышленных предприятиях [Текст]. – М.: Стройиздат, 1986. – 63 с.

15. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств [Текст]. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 816 с.

16. Гоник А.А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения [Текст]. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Недра, 1976. – 192 с.

17. Горшков В.И. Самовозгорание веществ и материалов [Текст]. М.: ВНИИПО, 2003. с. 224.

18. ГОСТ 1510-84 Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение. Межгосударственный стандарт. - М.: Стандартиформ, 2010. - 8 с.

19. ГОСТ 17032-2010 Резервуары стальные горизонтальные для нефтепродуктов. Технические условия. Межгосударственный стандарт. - М.: Стандартиформ, 2011. – 15 с.

20. . ГОСТ 31385-2008 Резервуары вертикальные цилиндрические стальные для хранения нефти и нефтепродуктов. Технические условия. Межгосударственный стандарт. - М.: Стандартиформ, 2010. – 56 с.

21. ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва. Межгосударственный стандарт. - М.: Стандартиформ, 2014. – 15 с.

22. ГОСТ 32702.2-2014 (ISO 16276-2:2007) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом Х-образного надреза. Межгосударственный стандарт. - М.: Стандартиформ, 2014. – 15 с.

23. ГОСТ 380-2005 Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки (с Изменением N 1). Межгосударственный стандарт. - М.: Стандартиформ, 2007. – 16 с.

24. ГОСТ 9.908-85 Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы (с Изменением №1). Межгосударственный стандарт. - М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 19 с.

25. ГОСТ Р 9.905-2007 (ИСО 7384:2001, ИСО 11845:1995) Методы коррозионных испытаний. Общие требования. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Межгосударственный стандарт. - М.: Стандартинформ, 2020. – 20 с.

26. Гутман Э.М. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. Учебное пособие для рабочих [Текст] / Э.М. Гутман, К.Р. Низамов, М.Д. Гетманский, Э.А. Низамов, М.: Недра, 1983. – 152 с.

27. Демидов П.Г., Саушев Г.С. Горение и свойства горючих веществ [Текст] / П.Г. Демидов, Г.С. Саушев. – М.: изд. ВИПТШ МВД СССР, 1975. – 276 с.

28. Денисов Р.С. Разработка химического реагента, предотвращающего возгорание пирофорных отложений в оборудовании для добычи, транспорта и переработки нефти [Электронный ресурс] / Р.С. Денисов, А.Б. Лаптев, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2012. – №3 (89). – С. 169-175. Режим доступа: DOI: <http://dx.doi.org/10.17122/ntj-oil-2012-3-169-175>.

29. Зайцева Е.А. Кремнийорганические покрытия – уникальное сочетание антикоррозионных свойств и термостойкости [Электронный ресурс] // Журнал Современные ЛКМ, 2001. Режим доступа: <http://snab.ru/lkm/02/03>, с.44-51.

30. Заседателева Н.А. Образование пожароопасных пирофорных отложений при коррозии стали в сероводородной газовой среде [Электронный ресурс] / Н.А. Заседателева, И.И. Реформаторская, А.Н. Подобаев, И.Р. Бегишев // Научно-техническая конференция «Системы безопасности» - СБ-2006. –М.: Академия ГПС МЧС России, 2006. - 289 с. Режим доступа: URL: <http://agps-2006.narod.ru/konf/2005/sb-2005/sec-2-05/28.2.05.pdf>.

31. Зубченко А. С. Марочник сталей и сплавов [Текст] / А. С. Зубченко, М. М. Колосков, Ю. В. Каширский [и др.] // – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.

32. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах [Текст] // М.: Metallurgia, 1968. – 175 с.

33. Информационная бюллетень Госгортехнадзора №3 [Электронный ресурс] // Архив информационных бюллетеней 2.0. – 2002. Режим доступа: URL: http://ib.safety.ru/assets/pdf/Bull_3/Bull_3_2-36.pdf. (дата посещения 12.06.2017).

34. Информационная бюллетень Госгортехнадзора №6 (15) [Электронный ресурс] // Архив информационных бюллетеней 2.0. – 2004. Режим доступа: URL: http://ib.safety.ru/assets/pdf/Bull_15/Bull_15_5-27.pdf (дата посещения 12.06.2017)..

35. Информационная бюллетень Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору №5 (56) [Электронный ресурс] // Архив информационных бюллетеней 2.0. – 2011. Режим доступа: URL: http://ib.safety.ru/assets/pdf/Bull_56/Bull_56_19-26.pdf. (дата посещения 12.06.2017).

36. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел: Учеб. пособие [Текст]. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2001. – 550 с.

37. Ковалева М.А. Анализ данных. Учебное пособие. [Электронный ресурс] / М.А. Ковалева, С.Б. Волошин // М.: Мир науки, 2019. Режим доступа: <https://izd-mn.com/PDF/32MNNPU19.pdf>.

38. Корольченко А.Я. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. [Текст] / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко– 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004. – Ч. I. – 713 с; Ч. 2. – 774 с.

39. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии. Справ. изд. [Текст] / под ред. Б.В. Строкана, А.М. Сухотина // Л.: Химия, 1987. – 280 с.

40. Коррозия. Справ. изд. Под. ред. Л.Л. Шрайера. Пер. с англ. [Текст] – М.: Metallurgia, 1981, – 632 с.

41. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. [Текст] / Под ред. А.М. Сухотина. // Л.: Химия, 1989. – Пер. изд. , США, 1985. – 456 с.

42. Кузин А.В., Теплинский Г.Я., Юшков В.И. Безопасность ремонтных работ [Текст] / А.В. Кузин, Г.Я. Теплинский, В.И. Юшков – М.: Химия, 1981. – 264 с.

43. Кузнецова О.Н. Обеспечение пожарной безопасности в системах для хранения нефти [Электронный ресурс] // Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. 2016. – №1 (7). Режим доступа: URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/obespechenie-pozharnoy-bezopasnosti-v-sistemah-dlya-hraniya-nefti> (дата обращения: 08.11.2019).

44. Лыков А.В., Теория переноса энергии и вещества [Текст] / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов // Минск: АН БССР, 1959. – 330 с.

45. Лыков А.В. Теория тепло- и массопереноса [Текст] / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов // Москва-Ленинград: Государственное энергетическое издательство, 1963. – 535 с.

46. Лыков А. В. Теория теплопроводности [Текст] / А. В. Лыков. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

47. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа: Учеб. пособие для вузов нефтегазового профиля [Текст]. – М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2005. – 312 с.

48. Музипов Х.Н. Анतिकоррозионная защита нефтяного оборудования [Текст] / Х.Н. Музипов. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. – 92 с.

49. Назаров В.П. Обоснование целесообразности повышения уровня пожаровзрывобезопасности при подготовке резервуаров к ремонтным огневым работам [Электронный вид] / В.П. Назаров, Д-л А. Степаненко, Д-с А. Степаненко // Технологии техносферной безопасности. – 2020. – Вып. 3 (89). – С. 75-85. DOI: 10.25257/TTS.2020.3.89.75-85.

50. Неретин Д.А. Разработка метода обезвреживания выведенных из эксплуатации емкостей хранения одоранта природного газа [Электронный ресурс]

/ Д.А. Неретин, К.Ю. Шабанов, В.А. Субботин // Нефтегазовое дело. – 2012. – № 4. – С. 293-301. Режим доступа: <http://www.ogbus.ru>.

51. Новиченок Н. Л. Теплофизические свойства полимеров [Текст] / Н. Л. Новиченок, З. П. Шульман // Минск, «Наука и техника» 1971. — 120 с.

52. Основы коррозионного разрушения металлов в электролитах. Металл. Железо [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: http://ags-metalgroup.ru/publ/zashhita_neftjanykh_rezervuarov_ot_korrozii/osnovy_korrozionnog_o_razrusheniya_metallov_v_ehlektrolitakh/21-1-0-101.

53. Отдушкин И.С. Предотвращение самовозгорания пирофорных отложений при добыче и транспортировке, а так же хранение сернистых нефтей и газов [Текст] // Булатовские чтения: материалы II Международной научно-практической конференции. Издательский дом Юг Краснодар. – Краснодар, 2018. – С. 74-76

54. Патент SU 1127648 А СССР. Способ разрушения пирофорного соединения FeS на поверхности технологического оборудования [Электронный ресурс] / Шестерикова Р.Е., Зиновьева Л.М., Галанин И.А.; заявитель и патентообладатель Северо-Кавказский научно-исследовательский институт природных газов. – № 3405991/28-12; заявл. 02.03.82; опубл. 07.12.84, Бюл. №25. – 2 с. Режим доступа: URL: <https://findpatent.ru/patent/112/1127648.html>.

55. Патент 2171822 Рос. Федерация. состав для антикоррозионной обработки поверхности черных металлов [Электронный ресурс]: МПК C23C22/12 C23C22/17 заявитель и патентообладатель: Левичев А.Н., Ускач Я.Л. – зявл. 02.06.1998, опубл. 10.08.2001. Режим доступа: URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2171822>.

56. Патент 2173304 Рос. Федерация. Состав для ингибирования солеотложения в системах оборотного водоснабжения [Электронный ресурс]: МПК C02F5/14 заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью Научно- производственное предприятие «ХИМПЕСУРС», авторы: Бондарев Н.В., Медведев В.Н., Перцев С.М., [и др.] – заявл. 23.10.2000, опубл. 10.09.2001. Режим доступа: URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2173304>.

57. Патент 2253698 Рос. Федерация. Способ предотвращения образования пирофорных отложений из серосодержащих нефтепродуктов [Электронный ресурс]: МПК C23F15/00 C01G49/12/ заявитель и патентообладатель: Нисельсон Л.А., Бейлин Ю.А., Бегишев И.Р., Филимонов Л.И., Андросов А.С., Реформатская И.И., Ленский А.Б., Раптанов А.К. – № 2005111665/09; заявл. 19.07.04; опубл. 10.06.05. Режим доступа: URL: <https://findpatent.ru/patent/112/2253698.html>.

58. Патент 2493481 Рос. Федерация. Способ защиты напорных нефтепроводов от внутренней коррозии [Электронный ресурс]: МПК F17D3/12 C23F11/00 C23F15/00 E21B37/06, заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество «Татнефть» им. В.Д. Шашина. заявитель и патентообладатель: Ибрагимов Н.Г., Заббаров Р.Г., Евсеев А.А., Ибрагимов И.З. Заявка: 2012139851/06, 19.09.2012, опубл. 22.09.2013. Режим доступа: URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2493481>.

59. Патент РФ № 2737908, заявл. №2020108248 от 25.02.2020. Защитный состав от образования пирофорных отложений, образованных соединениями сероводорода с железом // Патент России № 2737908 опубл. 04.12.2020, Бюл. № 24. Сырбу С.А., Азовцев А.Г., Таратанов Н.А.

60. Песикин А.Н., Сырбу С.А. Распределение пожаров на РВС от самовозгорания пирофорных отложений от хранящихся веществ [Текст] // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов III Международной научно-практической конференции, посвященной Году культуры безопасности, Иваново, декабрь 2019 г. - Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2019. – С. 451-453.

61. Петров А.П. Исследование опасности самовозгорания пирофорных отложений в резервуарах с нефтью [Электронный ресурс]/ А.П. Петров, В.Г. Иванов, Г.Ю. Глухов // Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности» – 2009. – №3. – С. 1-4. (июнь 2009 г.). Режим доступа: <http://ipb.mos.ru/ttb> .

62. Петров А.П. Пожарная безопасность газоравнительных систем резервуаров с сернистой нефтью [Электронный ресурс]/ А.П. Петров, С.А. Швырков, В.И.Юрьев // Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности». – 2013. – №6 (52). – С. 1-5. Режим доступа: URL: <http://ipb.mos.ru/ttb>.

63. Петров А.П. Пожарная опасность газоравнительных систем резервуаров с сернистой нефтью [Электронный ресурс]/ А.П. Петров, С.А. Швырков, С.А. Горячев [и др.] // Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности». – 2012. – №6 (42). – С. 1-5. Режим доступа: URL: <http://ipb.mos.ru/ttb>.

64. Петров Л.Н. Коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов [Текст] / Л.Н. Петров, Н.Г. Сопрунюк; отв. ред. Мелехов Р.К. // АН Украины. Физ.-мех. ин-т им. Карпенко Г.В. – Киев: Наукова думка, 1991. – 216 с.

65. Полак А.Ф. Антикоррозионная защита строительных конструкций на химических и нефтехимических предприятиях [Текст] / А.Ф. Полак, Г.Н. Гельфман, В.В. Яковлев. – Уфа: Башкирское книжное издательство, 1980. – 80 с.

66. Противокоррозионная защита магистральных трубопроводов и промышленных объектов: Учебно-практическое пособие по вопросам теории и расчета [Текст] / А.В. Конев, Л.М. Маркова, В.А. Иванов, В.В. Новоселов и др. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2003. – 211 с.

67. Радченко Ю.С. Оценка последствий аварий на автозаправочных станциях [Электронный ресурс] // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2008. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-posledstviy-avariy-na-avtozapravochnyh-stantsiyah>.

68. Расулов С.Р. Дезактиватор пиррофорных сульфидов железа [Электронный ресурс] / С.Р. Расулов, А.Я. Исаев // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия», 2011. – №9. – С. 46-50. Режим доступа: URL: https://www.researchgate.net/publication/307547338_DEZAKTIVATOR_PIROFORNYH_SULFIDOV_ZELEZA_Zurnal_Neftepererabotka_i_neftehimia_2011_No9_s46-50.

69. Расулов С.Р. Пожаробезопасный способ очистки нефтяных резервуаров [Электронный ресурс] / С.Р. Расулов, А.Я. Исаев // Журнал. «Нефтепереработка и нефтехимия», 2010. – №4. – С. 29-34. Режим доступа: URL: https://www.researchgate.net/publication/308898538_POZAROBEPASNYJ_SPOS_OB_OCISTKI_NEFTANYH_REZERVUAROV Zurnal Neftepererabotka i neftehimia 2010 No4 s29-34.

70. Расулов С.Р. Разработка состава и технологии дезактивации пирофорных сульфидов железа [Текст] / С.Р. Расулов, А.Я. Исаев // Материалы Международной научно-практической конференции «Современные проблемы нефтегазового комплекса Казахстана», 2011. – С. 43-47.

71. РД 153-39ТН-012-96 Инструкция по пожаровзрывобезопасной технологии очистки нефтяных резервуаров.

72. Резинотканевые резервуары. Энергетика и альтернативные виды топлива [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://worldtek.ru/neftegaz/291-osnovi-nefteaza-hranenie-nefti-transport-gaza.html?start=6>.

73. Розенфельд И.Л.. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями [Текст] / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн, К.А. Жигалова. М.: Химия, 1987. – 224 с.

74. Рудобашта С.П. Теплотехника [Текст]. – М.: Колосс, 2010. – 599 с.

75. Саакян Л.С. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии [Текст] / Л.С. Саакян, А.П. Ефремов, И.А. Соболева и др. – М: Недра, 1985. С. 20-21.

76. Салихов И.К. Применение сульфоксидов как эффективных дезактиваторов пирофорных отложений [Текст] / И.К. Салихов, Р.М. Султанов, Ф.Ш. Хафизов, И.Ф. Хафизов // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов: материалы IV Всероссийской научно-практической конференции, посвященной Году гражданской обороны, Иваново, 18 апреля 2017 г. – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2017. – 300 с.

77. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021665645, заявл. от 17.09.2021 Моделирование процесса самонагрева пиррофорных отложений при очистке резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021665645 зарег. 30.09.2021. Правообладатель МЧС России, авт. Сырбу С.А., Азовцев А.Г., Митрофанов А. С.

78. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии [Текст] / А.В. Хорошилов, Г.М. Флорианович, под общ. ред. И.В. Семеновой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 376 с. – ISBN 5-9221-0723-2.

79. Синютина С.Е. Современное состояние и проблемы сероводородной коррозии металлов в растворах электролитов [Текст] / С.Е. Синютина, В.И. Вигдорович // Вестник ТГУ, т. 7, вып. 3. – 2002. – С. 319-328.

80. Ситдикова А.В. Поглотители сероводорода серии Аддитоп – эффективное решение снижения содержания сероводорода в топливах [Электронный ресурс] / А.В. Ситдикова, И.Ф. Садретдинов, А.С. Алябьев // Нефтегазовое дело. – 2012. – №2. – С. 479-491. Режим доступа: URL: <http://www.ogbus.ru>.

81. СНиП 34-02-99 Подземные хранилища газа, нефти и продуктов их переработки [Текст]. Госстрой России, ГУП ЦПП. – 1999. – 15 с.

82. СП 43.13330.2012 Сооружения промышленных предприятий. Актуализированная редакция СНиП 2.09.03-85. Утв. приказом Минрегион России от 29 декабря 2011 г. №620.

83. Справочник серноокислотчика [Текст] / коллектив авторов под. ред. проф. К.М. Малина. // Изд. 2-е, М.: Химия, 1971. – 774 с.

84. Строительное проектирование [Текст] / Эрнст Нойферт; Перевод с немецкого канд. техн. наук К. Ш. Фельдмана и Ю. М. Кузьминой; Под редакцией канд. техн. наук З. И. Эстрова и канд. архит. Е. С. Раевой. // М: Стройиздат, 1991. — 392 с., ил. — ISBN 5-274-00236-6. — Перевод издания: Bauentwurfslehre / E. Neufert F. Viweg & Sohn Braunschweig / Wiesbaden.

85. Сумарченкова И.А. Анализ эффективности противокоррозионной защиты вертикальных цилиндрических резервуаров [Текст] / И.А. Сумарченкова, А.Н. Бояров, А.В. Глухов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2010. – т. 12. – №1 (2). – С. 532-535.

86. Удельные теплоемкости твердых веществ, жидкостей и газов (газов - при постоянном давлении 1 бар абс) + справочные плотности [Электронный ресурс] // Сайт Техраб. Режим доступа: <https://tehtab.ru/guide/guidephysics/guidephysicsheatandtemperature/specificheat/specificheatable/>.

87. Фахрисламов Р.З. Комплексная защита резервуаров типа РВС [Электронный ресурс] // Журнал Строительство: наука и образование. 2014. №1. Ст. 5. Режим доступа: URL: <http://www.nso-journal.ru..>

88. Федосов С.В., Промерзание влажных грунтов, оснований и фундаментов [Текст] / С.В. Федосов, Р.М. Алоян, А.М. Ибрагимов [и др.] // М. Издательство АСВ, 2005. – 277 с. ил.

89. Федосов С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии: монография [Текст] / С. В. Федосов // М-во образования и науки РФ, Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования "Ивановский гос. архитектурно-строит. ун-т". - Иваново : ИПК "ПресСто", 2010. – 363 с.

90. Хафизов Ф.Ш. Влияние пенополиуретановой теплоизоляции, нанесенной с внутренней стороны стенки вертикального стального резервуара, на температурный режим стенки в условиях горения [Текст] // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – т. 22. – №6. – С. 52-55.

91. Хорошилов О.А. Результаты исследования активности поверхности дисперсных твердых самонагревающихся материалов на нано-уровне макрометодом дифференцированного окисления / О.А. Хорошилов, Я.С. Киселев, С.А. Турсенев [Текст] // Научно-аналитический журнал «Проблемы управления рисками в техносфере». – 2010. – №2 (14). – С. 56-66.

92. Храмцова Л.А. Предупреждение возгорания пиррофорных отложений в стальных резервуарах [Электронный ресурс] / Л.А. Храмцова, М.А. Леонтьева, Ю.А. Байдюк и др. // БРНИ. – 2019. – №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/preduprezhdenie-vozhgoraniya-pirofornyh-otlozheniy-v-stalnyh-rezervuarah>.

93. Швырков С.А., Батманов С.В. Анализ статистических данных квазимгновенных разрушений вертикальных стальных резервуаров [Текст] // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2008. № 1(9).

94. Шишканов Б.А. Влияние состава газовой среды в резервуарах с сернистой нефтью на скорость коррозии и образование пиррофорных отложений [Электронный ресурс] / Б.А. Шишканов, И.И. Реформаторская, И.Р. Бегишев, И.И. Ащеулова, А.Н. Подобаев // Научно-техническая конференция «Системы безопасности» - СБ-2008. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2008. – Режим доступа: URL: <http://www.agps-2006.narod.ru/konf/2008/sb-2008/sec-2-08/11.2.08.pdf>.

95. Шлёкова И.Ю. Дезактивация пиррофорных сульфидов на объектах добычи и переработки нефти [Текст] / И.Ю. Шлёкова, Е.Ю. Шлёкова // *Juvenis scientia*, 2016. – № 3. – С. 19-20.

96. Шлёкова И.Ю. Химическая и биологическая дезактивация пиррофорных соединений [Текст] / И.Ю. Шлёкова, Е.Ю. Шлёкова // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й международной научно-технической конференции. – Омск: Омский государственный технический университет, 2016. – С. 174-175.

97. Экилик В.В. Теория коррозии и защиты металлов. Методическое пособие по спецкурсу [Текст] // Ростов-на-Дону: РГУ, 2004. – 67 с.

98. Элияшевский И.В. Технология добычи нефти и газа. Учебник [Текст]. М.: Недра, 1976. – 256 с.

99. Dou, Z. Analysis on oxidation process of sulfurized rust in oil tank / Z. Dou, J.C. Jiang, S.P. Zhao et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – №128. – p. 125-134. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5884-x>.

100. Dou, Z. Experimental investigation on oxidation of sulfurized rust in oil tank / Z. Dou, J.C. Jiang, S.P. Zhao et al. // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2015. – №38. – p. 156-162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.09.009>.

101. Dou, Z. Kinetic analysis for spontaneous combustion of sulfurized rust in oil tanks / Z. Dou, J.C. Jiang, Z.R. Wang et al. // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2014. – p. 1-10. URL: DOI: 10.1016/j.jlp.2014.10.003.

102. Fedosov S.V., 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 / A.G. Azovtsev, S.A. Syrбу // *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.

103. Fu-qiang Y. Spontaneous combustion tendency of fresh and pre-oxidized sulfide ores / Y. Fu-qiang, W. Chao, L. Zi-jun // *J. Cent. South Univ.* – 2014. – №21. – p. 715-719. URL: DOI: 10.1007/s11771-014-1993-5.

104. Gates GPL, Parent CF (1976) Water quality control presents challenge in giant Wilmington Field. *Oil Gas J* 74(33):115–126.

105. Gao, J. Synthesis of pyrophoric active ferrous sulfide with oxidation behavior under hypoxic conditions / J. Gao, X. Man, J. Shen, Q. Meng, S. Zhou // *Vacuum*. – 2017. – №143. – p. 386-394. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.001>.

106. Gonik, A.A. Preventing Iron Sulfide from Precipitation in Immersion Electric Pumps as a Result of Hydrogen-Sulfide Corrosion of Oil-Well Equipment // *Protection of Metals*, Vol. 38, No. 2, 2002, pp. 184–190.

107. Hausler R.H. Contribution to the “Filming Amine” Theory: An Interpretation of Experimental Results / R.H. Hausler, L.A. Goeller, R.P. Zimmerman, R.H. Rosenwald // *Corrosion*. – 1972. – №28. – p. 7-16.

108. Hughes, R.I. Is pyrophoric iron sulfide a possible source of ignition? / R.I. Hughes, T.D. Morgan, R.W. Wilson // *Nature*. – 1974. – №248. – p. 670.

109. Jensen H.S. Hydrogen sulfide initiated corrosion in concrete sewers – a conceptual approach for prediction / H.S. Jensen, A.H. Nielsen, T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen // 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK, 2008. –p. 1-10.

110. Kong D. Study of the influence of crude oil on the spontaneous combustion risk of sulfurized rust in crude oil tanks / D. Kong, R. Peng, X. Sun, [et al.] // *Fuel*. – 2019. – №255. – p. 1-8. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115816>.

111. Lazar I, Constantinescu P (1985) Field trials results of microbial enhanced oil recovery. In: Zajic JE, Donaldson EC (ed) *Microbes and oil recovery*. Bioresources Publications, El Paso, pp 122–143.

112. Li, P. Study on the effect of water on the formation and pyrophoricity of ferrous sulfide / P. Li, S. Wang, Z. Zhang, S. Zhao // *Petroleum Science and Technology*. – 2011. – №29. – p. 1922-1931. DOI: 10.1080/10916460903585949.

113. Liu, B. Pyrophoric tendency of hydrogen sulfide corrosion product in oil tanks under aerobic condition / B. Liu, F. Zhang, P. Li, L. Shang [et al.] // *Res Chem Intermed*. – 2015. – №41. – p. 11–17. URL: DOI: 10.1007/s11164-013-1163-7

114. Liu, H. Investigation of the pyrophoric tendency of the powder of corrosion products in an oil tank // H. Liu, Z. Xie, K. Zhu [et al.] // *Powder Technology*. – 2018. – №339 – p. 296–305. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.033>.

115. Ma H.Y, et al., Theoretical Interpretation on Impedance Spectra for Anodic Iron Dissolution in Acidic Solutions Containing Hydrogen Sulfide. *NACE Corrosion* 1998. 54(8).

116. Ma H.Y, et al., The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. *Corrosion Science*, 1999(42): p. 1669-1683.

117. Meyer F.H. Corrosion Products of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Environments / F.H. Meyer et al. // Corrosion. – 1958. – №14. – p. 69-76.

118. Petrov, A.P. Effect of metallized aluminum coatings on self-ignition tendency of pyrophoric deposits in reservoirs / A. P. Petrov, V. G. Ivanov // Khimicheskoe i Neftyanoe Mashinostroenie. – 1990. – №11. – p. 561-562.

119. Pierre R. Handbook of Corrosion Engineering / Pierre R. Roberge // McGraw-Hill. – 2000. – 1130 p.

120. Popoola, L.T. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation / L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B. Gutti and A.S. Balogun // International Journal of Industrial Chemistry a SpringerOpen Journal. – 2013. – p. 15
URL: <http://www.industchem.com/content/4/1/35>.

121. Qi, Y. Effect of Temperature on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in Hydrogen Sulphide Environments / Y. Qi, H. Luo, S. Zheng, C. Chen, Z. Lv, M. Xiong // Int. J. Electrochem. Sci. – 2014. – №9. – p. 2101 – 2112.

122. Reformatorskaya, I.I. Effect of oxygen content in a tank gas space with sulfurous oil on the rate of pyrophoric deposit formation and chemical composition / I.I. Reformatskaya, A.N. Podobaeв, I.I. Ashcheulova et al. // Chemical and Petroleum Engineering. – 2014. – №50. – p. 475-479. URL: DOI 10.1007/s10556-014-9926-6.

123. Sardisco J.B. Corrosion of Iron in an H₂S-CO-H₂O System: Corrosion Film Properties on Pure Iron / J.B. Sardisco, W.B. Wright, E.C. Greco // Corrosion. – 1963. – №19. – p. 354t-359t.

124. Shahid, M. Effect of hydrogen sulfide gas concentration on the corrosion behavior of “ASTM a-106 Grade-A” carbon steel in 14% diethanol amine solution // M. Shahid, M. Faisal // The Arabian Journal for Science and Engineering, – №2C(34). – p. 179-186.

125. Sullivan, P. Iron Sulfide Oxidation and the Chemistry of Acid Generation / P.J. Sullivan, J.L. Yelton, K.J. Reddy // EnvironGeolWaterSci. – 1988. – №3 (11). – p. 289-295

126. Sun W (2006) Kinetics of iron carbonate and iron sulfide scale formation in CO₂/H₂S corrosion. PhD dissertation.
127. Smith, L. Corrosion mechanisms and material performance in environments containing hydrogen sulfide and elemental sulfur / L. Smith, B. Craig // SACNUC Workshop, Brussels. – 2008. – p. 1-21.
128. Stumm, W. Iron Sulfide Oxidation and the Chemistry of Acid Generation / W. Stumm, J.J. Morgan // Aquatic chemistry: New York, Wiley-Interscience. – 1981.
129. Vostrikov A.A. Oxidation of Hydrogen Sulfide and Corrosion of Stainless Steel in Gas Mixtures Containing H₂S, O₂, H₂O, and CO₂ / A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol // Journal of Engineering Thermophysics. – 2017. – № 3(26) – p. 314–324. DOI: 10.1134/S181023281703002X.
130. Walker, R. The formation of pyrophoric iron sulphide from rust / R. Walker, A.D. Steele, T.D.B. Morgan // Surface and Coatings Technology. – 1987. – №31. – p. 183-197. DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(87\)90071-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(87)90071-5).
131. Walker, R. Pyrophoric oxidation of iron sulphide / R. Walker, A.D. Steele, T.D.B. Morgan // Surface and Coatings Technology. – 1988. – №34. – p. 163-175. DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90078-3](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90078-3).
132. Walker, R. Pyrophoric nature of iron sulfides / R. Walker, A.D. Steele, T.D.B. Morgan // Ind. Eng. Chem. Res. – 1996. – №35. – p. 1747-1752. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie950397t>.
133. Wei P. Evaluation of spontaneous combustion tendency of sulfide ore heap based on nonlinear parameters / P.Wei, W. Chao, L. Zi-jun, W. Zhi-wei, Y. Yue-ping // Journal of Central South University, 2017. – №10(24). – p. 2431–2437. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11771-017-3654-y>.
134. Wei P. Nonlinear characteristics of induced spontaneous combustion process of sulfide ores / P. Wei, W. Chao, L. Zi-jun, S. Ying, Y. Yue-ping // J. Cent. South Univ. – 2016. – №23. – p. 3284-3292. URL: DOI: 10.1007/s11771-016-3394-4.

135. Yang R. Cause analysis and prevention measures of fire and explosion caused by sulfur corrosion / R. Yang, Z. Wang, J. Jiang [et al.] // Engineering Failure Analysis. – 2020. – №108. – p. 1-15. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.104342>.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ САМОНАГРЕВА ПИРОФОРНЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЕ**

Результаты испытаний самонагрева пирофорных отложений представлены в таблице П.1.1.

Таблица П.1.1 – Значения температуры при окислении пирофорных отложений с разной толщиной образца

Время, с	Температура, °С, при толщине пирофорных отложений		
	4 мм	7 мм	10 мм
1	2	3	4
0	20	21	21
20	29	34	39
40	36	41	62
60	41	52	73
80	43	67	78
100	48	72	84
120	51	75	87
140	52	79	90
160	54	82	89
180	57	83	91
200	58	84	92
220	60	84	93
240	61	86	98
260	63	93	105
280	64	104	110
300	67	123	130
320	68	133	141
340	70	142	164
360	73	154	176
380	74	161	192
400	74	171	203
420	75	182	209

Продолжение таблицы П.1.1

1	2	3	4
440	76	190	219
460	77	199	237
480	79	212	246
500	79	223	257
520	80	230	264
540	80	232	269
560	80	233	273
580	81	236	276
600	80	239	277
620	79	240	278
640	79	241	278
660	78	243	278
680	77	244	277
700	76	245	276
720	75	244	274
740	75	244	273
760	74	245	270
780	73	246	267
800	72	244	264
820	72	244	259
840	71	241	254
860	70	240	250
880	70	238	245
900	69	237	241
920	68	234	237
940	67	231	234
960	67	228	230

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СКОРОСТИ СЕРОВОДОРОДНОЙ
КОРРОЗИИ В ПАРОВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ РВС С ТОПОЧНЫМ МАЗУТОМ И
ПРЯМОГОННЫМ БЕНЗИНОМ, АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ, ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Результаты испытаний незащищенных образцов при экспонировании в установке в паровоздушной среде топочного мазута представлены в таблице П.2.1, прямогонного бензина в таблице П.2.2.

Таблица П.2.1 – Масса образцов при экспонировании в установке в паровоздушной среде топочного мазута

Время экспонирования, ч	Номер образца	Масса образца, г, при концентрации сероводорода, % об		
		0,02	0,2	0,5
0	1	119,9799	120,3017	120,1448
	2	121,1628	121,4846	121,3277
	3	119,219	119,5408	119,3839
408	1	119,9924	120,3142	120,1573
	2	121,1754	121,4972	121,3403
	3	119,2332	119,555	119,3981
1848	1	120,0694	120,3912	120,2343
	2	121,2819	121,6037	121,4468
	3	119,2975	119,6193	119,4624
2400	1	120,0902	120,412	120,2551
	2	121,3145	121,6363	121,4794
	3	119,3425	119,6643	119,5074

Таблица П.2.2 – Масса образцов при экспонировании в установке в паровоздушной среде прямогонного бензина

Время экспонирования, ч	Номер образца	Масса образца, г, при концентрации сероводорода, % об		
		0,02	0,2	0,5
0	1	129,5783	129,9258	129,7564
	2	123,5861	123,9143	123,7543
	3	128,7565	129,1041	128,9346
408	1	122,3922	122,7205	122,5604
	2	130,8694	131,2170	131,0475
	3	128,7719	129,1194	128,9499
1848	1	129,6750	130,0225	129,8530
	2	130,9845	131,3320	131,1625
	3	121,6835	122,0117	121,8516
2400	1	129,6974	130,0450	129,8755
	2	131,0197	131,3672	131,1978
	3	121,7294	122,0576	121,8975

Результаты испытаний адгезии к подложке из стали Ст3 композиций, представленных в таблице 3.6, методом отрыва представлены в таблице П.2.3.

Таблица П.2.3 – Результаты испытаний адгезии к подложке из стали Ст3 разработанных композитных материалов, полученные методом отрыва

Композиция	Разрывное усилие, F , Н	Прочность при отрыве σ , МПа	Характер разрушения
1 (полиуретан)	36	0,127	А/В 30% В 70%
2 (1 м. ч. SiO ₂)	36,4	0,128	А/В 50% В 50%
3 (2 м. ч. SiO ₂)	37,6	0,133	А/В 35% В 65%
4 (1 м. ч. TiO ₂)	39	0,138	А/В 90% В 10%
5 (2 м. ч. TiO ₂)	39,24	0,138	А/В 45% В 55%
6 (акрил)	38,5	0,136	А/В 20% В 80%
7 (1 м. ч. SiO ₂)	31	0,109	А/В 30% В 70%
8 (2 м. ч. SiO ₂)	30	0,106	А/В 40% В 60%
9 (1 м. ч. TiO ₂)	27	0,095	А/В 35% В 65%
10 (2 м. ч. TiO ₂)	26,1	0,092	А/В 35% В 65%

Результаты испытаний адгезии к подложке из стали Ст3 композиций, представленных в таблице 3.6, полученные методом Х-образного надреза, представлены в таблице П.2.4.

Таблица П.2.4 – Результаты испытаний адгезии к подложке из стали Ст3 разработанных композитных материалов, полученные методом Х-образного надреза

Композиция	№ определения							Результат, баллы
	1	2	3	4	5	6	7	
1 (полиуретан)	0	0	1	1	0	0	1	1
2 (1 м. ч. SiO ₂)	0	1	1	0	0	0	1	1
3 (2 м. ч. SiO ₂)	1	1	0	1	1	0	0	1
4 (1 м. ч. TiO ₂)	1	2	1	2	1	1	1	1
5 (2 м. ч. TiO ₂)	2	2	2	3	3	2	2	2
6 (акрил)	3	2	2	2	3	3	2	3
7 (1 м. ч. SiO ₂)	3	3	1	2	1	2	1	2
8 (2 м. ч. SiO ₂)	3	2	2	2	2	3	3	2
9 (1 м. ч. TiO ₂)	3	2	1	2	1	2	1	2
10 (2 м. ч. TiO ₂)	3	2	2	2	2	3	3	3

Данные об изменении массы образцов, покрытых композициями на основе акриловых эмульсий, при различной концентрации сероводорода в газовой среде прямогонного бензина представлены в таблице П.2.5.

Таблица П.2.5 – Изменение массы образцов, покрытых композициями на основе акриловых эмульсий, при экспонировании в лабораторной установке с прямогонным бензином в течение 720 ч

Номер композиции	Номер образца	Изменение массы образца, г, при концентрации сероводорода, % об			
		0,02	0,2	0,5	1
Незащищенные образцы	1	0,0353	0,2461	0,3221	0,3842
	2	0,0421	0,2140	0,3781	0,4813
	3	0,0411	0,3412	0,4452	0,5140
	4	0,0314	0,2285	0,3863	0,4712
	5	0,0518	0,2471	0,4542	0,4973
6 (акрил)	1	0,0388	0,3051	0,4168	0,5039
	2	0,0397	0,2098	0,3707	0,4424
	3	0,0296	0,2240	0,4787	0,4223
	4	0,0333	0,2413	0,3158	0,3668
	5	0,0488	0,2423	0,4453	0,4875
7 (1 м. ч. SiO ₂)	1	0,0514	0,2471	0,4806	0,4909
	2	0,0408	0,2081	0,3678	0,4767
	3	0,0482	0,2097	0,4218	0,5074
	4	0,045	0,2594	0,4733	0,3921
	5	0,0394	0,2441	0,3615	0,3694
8 (2 м. ч. SiO ₂)	1	0,0492	0,3295	0,4668	0,4698
	2	0,0528	0,2668	0,5382	0,4247
	3	0,0340	0,2802	0,4686	0,5460
	4	0,0459	0,2311	0,3704	0,4148
	5	0,036	0,2266	0,3608	0,5557
9 (1 м. ч. TiO ₂)	1	0,0213	0,1125	0,2558	0,2621
	2	0,0392	0,1812	0,3001	0,2376
	3	0,0327	0,1534	0,2319	0,3647
	4	0,0136	0,2033	0,2941	0,3509
	5	0,0305	0,1047	0,1959	0,2837
10 (2 м. ч. TiO ₂)	1	0,0353	0,2268	0,3117	0,3821
	2	0,0382	0,2277	0,3299	0,4268
	3	0,0138	0,2867	0,438792	0,3247
	4	0,0364	0,1931	0,335	0,3324
	5	0,0129	0,1427	0,3342	0,4037

На основе экспериментальных данных, приведенных в таблице П.2.5, были получены скорости равномерной коррозии образцов, покрытых исследуемыми композициями от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина (таблица П.2.6), надежность $P = 0,95$.

Таблица П.2.6 – Скорость равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе акриловых эмульсий, при экспонировании в лабораторной установке с прямогонным бензином в течение 720 ч (паровоздушная среда)

Номер композиции	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч), при концентрации сероводорода, % об			
	0,02	0,2	0,5	1
Незащищенные	0,035±0,0059	0,2217±0,0379	0,3448±0,0411	0,4076±0,0384
6 (акрил)	0,033±0,0055	0,2122±0,0277	0,352±0,0486	0,3859±0,0415
7 (1 м. ч. SiO ₂)	0,039±0,0038	0,2028±0,0177	0,3655±0,0428	0,3883±0,0474
8 (2 м. ч. SiO ₂)	0,0378±0,0062	0,2316±0,0318	0,3828±0,0568	0,4186±0,0503
9 (1 м. ч. TiO ₂)	0,0238±0,0076	0,1311±0,0325	0,2218±0,0331	0,2602±0,0423
10 (2 м. ч. TiO ₂)	0,0237±0,0097	0,187±0,0401	0,3037±0,0385	0,3246±0,0338

Данные об изменении массы образцов при различной концентрации сероводорода в газовой среде топочного мазута представлены в таблице П.2.7.

Таблица П.2.7 – Изменение массы образцов, покрытых композициями на основе акриловых эмульсий, при экспонировании в лабораторной установке с топочным мазутом в течение 720 ч

Номер композиции	Номер образца	Изменение массы образца, г, при концентрации сероводорода, % об			
		0,02	0,2	0,5	1
Незащищенные образцы	1	0,0345	0,2411	0,3156	0,4873
	2	0,0507	0,2097	0,3705	0,4716
	3	0,0402	0,3343	0,4362	0,503
	4	0,0307	0,2239	0,3785	0,4617
	5	0,0412	0,2421	0,4451	0,3765
6 (акрил)	1	0,038	0,2989	0,4084	0,4938
	2	0,0389	0,2056	0,3632	0,4335
	3	0,029	0,2195	0,4691	0,4138
	4	0,0326	0,2364	0,3094	0,3594

Номер композиции	Номер образца	Изменение массы образца, г, при концентрации сероводорода, % об			
		0,02	0,2	0,5	1
	5	0,0478	0,2374	0,4363	0,477
7 (1 м. ч. SiO ₂)	1	0,0503	0,2421	0,4709	0,4810
	2	0,0399	0,2039	0,3604	0,4671
	3	0,0472	0,2055	0,4133	0,4972
	4	0,0441	0,2542	0,4638	0,3842
	5	0,0386	0,2392	0,354	0,3620
8 (2 м. ч. SiO ₂)	1	0,0482	0,3229	0,4574	0,4604
	2	0,0517	0,2614	0,5274	0,4162
	3	0,0333	0,2745	0,4592	0,535
	4	0,0449	0,2264	0,3629	0,4065
	5	0,0352	0,2220	0,3535	0,5445
9 (1 м. ч. TiO ₂)	1	0,0200	0,1058	0,2405	0,2464
	2	0,0368	0,1703	0,2821	0,2233
	3	0,0307	0,1442	0,2180	0,3428
	4	0,0128	0,1911	0,2765	0,3298
	5	0,0287	0,0984	0,1841	0,2667
10 (2 м. ч. TiO ₂)	1	0,0332	0,2132	0,2930	0,3592
	2	0,0359	0,2140	0,3101	0,4012
	3	0,0130	0,2695	0,4125	0,3052
	4	0,0342	0,1815	0,3149	0,3125
	5	0,0121	0,1341	0,3141	0,3795

На основе экспериментальных данных, приведенных в таблице П.2.7, были получены скорости равномерной коррозии образцов, покрытых исследуемыми композициями от концентрации сероводорода в паровоздушной среде топочного мазута (таблица П.2.8), надежность $P = 0,95$.

Таблица П.2.8 – Скорость равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе акриловых эмульсий, при экспонировании в лабораторной установке с топочным мазутом в течение 720 ч

Номер композиции	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч), при концентрации сероводорода, % об			
	0,02	0,2	0,5	1
Незащищенные	0,0329±0,0055	0,2084±0,0356	0,3241±0,0386	0,3832±0,036
6 (акрил)	0,0310±0,0052	0,1995±0,026	0,3308±0,0457	0,3628±0,039
7 (1 м. ч. SiO ₂)	0,0367±0,0036	0,1907±0,0167	0,3435±0,0402	0,3650±0,0445
8 (2 м. ч. SiO ₂)	0,0356±0,0059	0,2177±0,0299	0,3598±0,0534	0,3935±0,0473
9 (1 м. ч. TiO ₂)	0,0224±0,0072	0,1232±0,0305	0,2085±0,0312	0,2446±0,0398
10 (2 м. ч. TiO ₂)	0,0223±0,0092	0,1758±0,0377	0,2855±0,0362	0,3051±0,0318

Данные об изменении массы образцов, покрытых композициями на основе полиуретановых смол, при различной концентрации сероводорода в газовой среде прямогонным бензином представлены в таблице П.2.9.

Таблица П.2.9 – Изменение массы образцов, покрытых композициями на основе полиуретановых смол, при экспонировании в лабораторной установке с прямогонным бензином в течение 720 ч

Номер композиции	Номер образца	Изменение массы образца, г, при концентрации сероводорода, % об			
		0,02	0,2	0,5	1
Незащищенные образцы	1	0,0353	0,2461	0,3221	0,3842
	2	0,0421	0,214	0,3781	0,4813
	3	0,04112	0,3412	0,4452	0,514
	4	0,0314	0,2285	0,3863	0,4712
	5	0,0518	0,2471	0,4542	0,4973
1 (полиуретан)	1	0,0221	0,1739	0,2376	0,2872
	2	0,0226	0,1196	0,2113	0,2522
	3	0,0169	0,1277	0,2729	0,2407
	4	0,0190	0,1375	0,1800	0,2091
	5	0,0278	0,1381	0,2538	0,2779
2 (1 м. ч. SiO ₂)	1	0,0293	0,1408	0,2739	0,2798
	2	0,0233	0,1186	0,2096	0,2717
	3	0,0275	0,1195	0,2404	0,2892
	4	0,0257	0,1479	0,2698	0,2235
	5	0,0225	0,1391	0,2061	0,2106
3 (2 м. ч. SiO ₂)	1	0,0280	0,1878	0,2661	0,2678
	2	0,0301	0,1521	0,3068	0,2421
	3	0,0194	0,1597	0,2671	0,3112
	4	0,0262	0,1317	0,2111	0,2364
	5	0,0205	0,1292	0,2057	0,3167
4 (1 м. ч. TiO ₂)	1	0,0045	0,0236	0,0537	0,0550
	2	0,0082	0,0381	0,0630	0,0499
	3	0,0069	0,0322	0,0487	0,0766
	4	0,0029	0,0427	0,0618	0,0737
	5	0,0064	0,0220	0,0411	0,0596
5 (2 м. ч. TiO ₂)	1	0,0074	0,0476	0,0655	0,0802
	2	0,0080	0,0478	0,0693	0,0896
	3	0,0029	0,0602	0,0921	0,0682
	4	0,0076	0,0406	0,0704	0,0698
	5	0,0027	0,0300	0,0702	0,0848

На основе экспериментальных данных, приведенных в таблице П.2.9, были получены скорости равномерной коррозии образцов, покрытых исследуемыми композициями на основе полиуретановой смолы от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина (таблица П.2.10), надежность $P = 0,95$.

Таблица П.2.10 – Скорость равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе полиуретановой смолы, при экспонировании в лабораторной установке с прямогонным бензином в течение 720 ч (паровоздушная среда)

Номер композиции	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч), при концентрации сероводорода, % об			
	0,02	0,2	0,5	1
Незащищенные	0,035±0,0059	0,2217±0,0379	0,3448±0,0411	0,4076±0,0384
1 (полиуретан)	0,0144±0,0075	0,0690±0,009	0,1144±0,0158	0,1254±0,0135
2 (1 м. ч. SiO ₂)	0,0127±0,0012	0,0659±0,0058	0,1187±0,0139	0,1470±0,0232
3 (2 м. ч. SiO ₂)	0,0149±0,0034	0,0774±0,0097	0,1578±0,0424	0,1856±0,0406
4 (1 м. ч. TiO ₂)	0,0012±0,0004	0,0058±0,0014	0,0098±0,0015	0,0115±0,0019
5 (2 м. ч. TiO ₂)	0,0019±0,007	0,0138±0,0039	0,0229±0,0062	0,0239±0,0037

Данные об изменении массы образцов, покрытых композициями на основе полиуретановых смол, при различной концентрации сероводорода в газовой среде топочным мазутом представлены в таблице П.2.11.

Таблица П.2.11 – Изменение массы образцов, покрытых композициями на основе полиуретановых смол, при экспонировании в лабораторной установке с топочным мазутом в течение 720 ч

Номер композиции	Номер образца	Изменение массы образца, г, при концентрации сероводорода, % об			
		0,02	0,2	0,5	1
Незащищенные образцы	1	0,0353	0,2461	0,3221	0,3842
	2	0,0421	0,2140	0,3781	0,4813
	3	0,0411	0,3412	0,4452	0,5140
	4	0,0314	0,2285	0,3863	0,4712

Номер композиции	Номер образца	Изменение массы образца, г, при концентрации сероводорода, % об			
		0,02	0,2	0,5	1
	5	0,0518	0,2471	0,4542	0,4973
1 (полиуретан)	1	0,0335	0,0991	0,1354	0,1637
	2	0,0129	0,0682	0,1204	0,1437
	3	0,0096	0,0728	0,1555	0,1372
	4	0,0108	0,0784	0,1026	0,1192
	5	0,0159	0,0787	0,1447	0,1584
2 (1 м. ч. SiO ₂)	1	0,0167	0,0803	0,1561	0,1599
	2	0,0133	0,0676	0,1195	0,1849
	3	0,0157	0,0681	0,1370	0,1949
	4	0,0146	0,0843	0,1538	0,1871
	5	0,0128	0,0793	0,1175	0,1200
3 (2 м. ч. SiO ₂)	1	0,0160	0,1071	0,1911	0,1626
	2	0,0172	0,0931	0,2671	0,2380
	3	0,0240	0,0910	0,1522	0,1791
	4	0,0167	0,0811	0,1815	0,1942
	5	0,0117	0,0736	0,1172	0,2950
4 (1 м. ч. TiO ₂)	1	0,0011	0,0050	0,0113	0,0116
	2	0,0020	0,0080	0,0132	0,0105
	3	0,0016	0,0068	0,0102	0,0161
	4	0,0007	0,0090	0,0130	0,0155
	5	0,0015	0,0046	0,0086	0,0125
5 (2 м. ч. TiO ₂)	1	0,0023	0,0130	0,0179	0,0219
	2	0,0025	0,0131	0,0189	0,0245
	3	0,0014	0,0247	0,0377	0,0279
	4	0,0036	0,0166	0,0288	0,0286
	5	0,0013	0,0123	0,0287	0,0347

На основе экспериментальных данных, приведенных в таблице П.2.11, были получены скорости равномерной коррозии образцов, покрытых исследуемыми композициями на основе полиуретановой смолы от концентрации сероводорода в паровоздушной среде топочного мазута (таблица П.2.12), надежность $P = 0,95$.

Таблица П.2.12 – Скорость равномерной коррозии образцов, покрытых композициями на основе полиуретановой смолы, при экспонировании в лабораторной установке с топочным мазутом в течение 720 ч

Номер композиции	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч), при концентрации сероводорода, % об			
	0,02	0,2	0,5	1
Незащищенные	0,0350±0,0059	0,2217±0,0379	0,3448±0,0411	0,4076±0,0384
1 (полиуретан)	0,0144±0,0075	0,0690±0,009	0,1144±0,0158	0,1254±0,0135
2 (1 м. ч. SiO ₂)	0,0127±0,0012	0,0659±0,0058	0,1187±0,0139	0,1470±0,0232
3 (2 м. ч. SiO ₂)	0,0149±0,0034	0,0774±0,0097	0,1578±0,0424	0,1856±0,0406
4 (1 м. ч. TiO ₂)	0,0012±0,0003	0,0058±0,0014	0,0098±0,0014	0,0115±0,0018
5 (2 м. ч. TiO ₂)	0,0019±0,0007	0,0138±0,0039	0,0229±0,0062	0,0239±0,0037

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, патент на изобретение и акт внедрения

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2021665645

«Моделирование процесса самонагрева пиррофорных отложений при очистке резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов»

Правообладатель: *Министерство Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий (RU)*

Авторы: *Сырбу Светлана Александровна (RU), Азовцев Александр Григорьевич (RU), Митрофанов Артур Сергеевич (RU)*

Заявка № 2021664575
Дата поступления 17 сентября 2021 г.
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ 30 сентября 2021 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности



Г.П. Иалиев Г.П. Иалиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2737908

**ЗАЩИТНЫЙ СОСТАВ ОТ ОБРАЗОВАНИЯ
ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ
СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРОВОДОРОДА С ЖЕЛЕЗОМ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановская пожарно-спасательная академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий" (ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России) (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2020108248

Приоритет изобретения 25 февраля 2020 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 04 декабря 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 25 февраля 2040 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 737 908**⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
C23F 15/00 (2006.01)
C01G 49/12 (2006.01)

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(52) СПК
C23F 15/00 (2020.08); C01G 49/12 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020108248, 25.02.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.02.2020

Дата регистрации:
04.12.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.02.2020

(45) Опубликовано: 04.12.2020 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

153040, г. Иваново, пр-кт Строителей, 33,
ФГБОУ ВО "Ивановская пожарно-
спасательная академия Государственной
противопожарной службы МЧС России",
Кафедра пожарной безопасности объектов
защиты (в составе УНК "Государственный
надзор")

(72) Автор(ы):

Сырбу Светлана Александровна (RU),
Азовцев Александр Григорьевич (RU),
Таратанов Николай Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Ивановская
пожарно-спасательная академия
Государственной противопожарной службы
Министерства Российской Федерации по
делам гражданской обороны, чрезвычайным
ситуациям и ликвидации последствий
стихийных бедствий" (ФГБОУ ВО
Ивановская пожарно-спасательная академия
ГПС МЧС России) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: SU 1404463 A1, 23.06.1988. SU
1404462 A1, 23.06.1988. BY 6947 C1, 30.03.2005.
EA 201500894 A1, 29.04.2016.

(54) ЗАЩИТНЫЙ СОСТАВ ОТ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРОВОДОРОДА С ЖЕЛЕЗОМ**(57) Формула изобретения**

Защитный состав от образования пирофорных отложений, образованных соединениями сероводорода с железом, включающий полиуретановую смолу, отвердитель, растворитель Р-4, отличающийся тем, что он дополнительно содержит диоксид титана при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

полиуретановая смола	100
диоксид титана	1,0-1,5
отвердитель	26
растворитель Р-4	20

Акт внедрения

УТВЕРЖДАЮ

И.о.Генерального директора
 АО «Белкамнефть» им. А.А. Волкова
 Ш.Р.Габидуллин
 « 15 » марта 2022 г.



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы
 Азовцева Александра Григорьевича по специальности «2.6.18 – Охрана
 труда, пожарная и промышленная безопасность»
 на производственном предприятии

Комиссия АО «Белкамнефть» им. А.А. Волкова в составе, заместителя начальника управления – начальника отдела ЦАУП Лекомцев А.Д., начальника УПиЭБ Одуденко А.А. и главного технолога АУП НГДУ-2 Прохорова С.А. настоящим подтверждает, что результаты диссертационной работы Азовцева Александра Григорьевича внедрены в деятельность АО «Белкамнефть» им. А.А. Волкова, при установлении сроков периодической зачистки резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов.

Председатель комиссии

Члены комиссии:

Лекомцев А.Д.

Одуденко А.А.

Прохоров С.А.