

На правах рукописи



Митрофанов Артур Сергеевич

**ЗАЩИТА РЕЗЕРВУАРОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ НЕФТИ
ОТ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

2.10.1. Пожарная безопасность

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Иваново – 2023

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сырбу Светлана Александровна,

Официальные оппоненты: **Перфилов Владимир Александрович**
доктор технических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», кафедра «Нефтегазовое дело», заведующий кафедрой

Хафизов Ильдар Фанилевич
доктор технических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра «Пожарная и промышленная безопасность», профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский индустриальный университет»

Ведущая организация

Защита состоится 14 декабря 2023 года в 14:00 на заседании диссертационного совета 04.2.005.02 на базе Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России по адресу: 153040, г. Иваново, пр. Строителей, д. 33, ауд. 1101.

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

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 04.2.005.02,
кандидат технических наук, доцент

Колбашов Михаил Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Международный рынок сырой нефти является самым крупным рынком на мировой экономической арене. Обзор цен на нефтяное сырье позволяет сделать вывод об увеличении его стоимости. Учитывая это, многие государства-потребители из экономических соображений переходят на более дешевое нефтяное сырье. Например, Китай как один из основных потребителей сырой нефти на мировой арене начал эксплуатировать нефть с высоким содержанием сероводорода, в том числе российского происхождения, ввиду более низкой цены на нее.

Повышенное содержание серосодержащих соединений в добываемой нефти способствует повышению агрессивности среды, что влияет на коррозионную активность стали, из которой изготовлено большое количество изделий, входящих в состав технологического оборудования для ее хранения.

Коррозия приводит к большим потерям в результате выхода из строя строительных конструкций, узлов и агрегатов, а также прочих изделий. Экономические потери от коррозии металлов огромны. В некоторых странах ущерб от коррозии, включая антикоррозионную обработку, экологические и иные затраты составляет около 3% внутреннего валового продукта.

Кроме экологических и финансово-экономических проблем, не стоит забывать и о пожарной опасности нефтедобывающей отрасли. Коррозия металла резервуаров с сернистой нефтью опасна во взрывопожарном отношении.

В условиях хранения нефти в резервуарах сероводород вылетает в паровоздушное пространство, а затем реагирует с железом, образуя при этом продукты, последующее окисление которых протекает с выделением большого количества тепла. Поступление во внутренний объем резервуара значительного количества кислорода воздуха, например, в процессе его опорожнения, может привести к ситуации, когда в результате экзотермичности реакции скорость тепловыделения превысит скорость поглощения (рассеивания) этой энергии. В определенный момент времени этой энергии будет достаточно для воспламенения пирофорных отложений и нефти, что в большинстве случаев приведет к взрыву паровоздушной смеси и разрушению резервуара.

Известно, что для выполнения условия превышения тепловыделения над поглощением (рассеиванием или диссипацией) энергии необходим некоторый критичный объем, в котором это тепло будет аккумулироваться. В ряде научных публикаций утверждается, что пожароопасными свойствами могут обладать пирофорные отложения при толщине слоя в 5 и более миллиметров. Время достижения такой толщины слоя пирофоров зависит от многих факторов, однако наиболее значимыми можно считать марку стали, из которой изготовлена конструкция технологического оборудования, способ ее антикоррозионной защиты и концентрация сероводорода.

Таким образом, коррозионные повреждения резервуаров и связанные с ними последствия остаются одной из актуальных проблем в нефтегазовой отрасли.

В мировой индустрии нефтедобычи известны достаточно эффективные способы защиты от образования продуктов коррозии, склонных к самовозгоранию. Однако и они не лишены недостатков. К подобным недостаткам следует отнести прежде всего их высокую стоимость. Более экономически выгодные способы защиты внутренней поверхности оборудования не обладают высокой эффективностью. Подтверждением этому служат пожары, происходящие на объектах нефтегазовой отрасли по причине самовозгорания пирофорных отложений, несмотря на существующие меры борьбы с ними.

Актуальным путем решения проблемы образования пирофоров на внутренней поверхности резервуаров для хранения нефти можно считать разработку принципиально новых композитных материалов, которые будут отличаться как эффективностью, так и экономической целесообразностью применения.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что разработка метода защиты оборудования для хранения нефтепродуктов от образования пиррофорных отложений с использованием композитных материалов является актуальным направлением научных исследований в области обеспечения пожарной безопасности объектов защиты в нефтегазовой отрасли.

Степень разработанности темы исследования

Становлению науки о коррозии металлов как самостоятельного раздела, имеющимся способам защиты оборудования от негативного воздействия процессов протекания сероводородной коррозии, а также выявлению и научному обоснованию механизмов протекания процессов горения, в том числе самовозгорания пиррофорных продуктов, способствовали работы таких ученых, как: Гоник А.А., Кистяковский В.А., Акимов Г.В., Бахтиярова Г.А., Гутман Э.М., Фрумкина А.Н., Саакян Л.С., Эванса Ю.Р., Улиг Г.Г., Ануфренко В.Ф., Реформаторская И.И., Бегисhev И.Р., Ефремов А.П., Шишканов Б.А., Назаров В.П., Мотузов И.С., Хафизов И.Ф., Хафизов Ф.Ш., Подобаев А.Н., Серебряков А.Н., Ащеулова И.И., Бейлин Ю.А., Варнек В.А., Бояров А.Н., Андросов А.С., Золотовский Б.П., Салихов И.К., Соболев Е.А., Петров А.П., Денисов Р.С., Сакаева Н.С., Z. Dou, W. Sun, L.T. Poroola, M.G. Zhang, G.K. Latinwo, L. Liu, A.S. Grema, J.C. Jiang и др.

Целью исследования являлась разработка композиционных материалов для защиты паровоздушного пространства резервуаров для хранения нефти от пожаров, связанных с образованием пиррофорных отложений.

Для достижения цели исследования были поставлены и решались следующие **задачи**:

- определить зависимость скорости коррозии стали марки СтЗсп от времени экспонирования в паровоздушном пространстве нефти, отобранной из трубопровода сырой нефти в тит. 027 АО «Танеко» при содержании сероводорода 2 об.%;
- синтезировать наполнители композиционных материалов, которые способны обеспечить адсорбционно-окислительную очистку паров нефти от серосодержащих соединений;
- предложить рецептуры композитов для защиты резервуаров для хранения нефти от образования пиррофорных отложений;
- оптимизировать технологию нанесения разработанных материалов на защищаемую поверхность;
- оценить адгезионные свойства разработанных покрытий;
- определить защитные характеристики разработанных покрытий;
- с использованием методов математического моделирования оценить устойчивость разработанных покрытий к нагрузкам, возникающим в результате перепадов температур в процессе эксплуатации РВС с учетом наличия дефектов соединения слоев.

Научная новизна исследования:

- впервые получены экспериментальные данные о зависимости скорости сероводородной коррозии стали СтЗсп от времени экспонирования в паровоздушной среде нефти, отобранной из трубопровода сырой нефти в тит. 027 АО «Танеко», при содержании сероводорода 2 об. %;
- синтезированы наполнители композитных материалов, способные обеспечить не только барьерную защиту, но и окислительно-адсорбционную сероочистку паров нефти;
- разработаны рецептуры 8 защитных композиционных материалов на основе полимочевины, способных снизить скорость коррозии стали СтЗсп в паровоздушной среде нефти при содержании сероводорода 2 об. % от 26 до 70 раз;
- определена оптимальная технология нанесения разработанных составов, позволяющая получить равномерность распределения наполнителя в матрице и

необходимую толщину покрытия, а также нивелировать негативное влияние наполнителя на адгезионные характеристики составов;

- произведено математическое моделирование устойчивости разработанных покрытий к нагрузкам, возникающим в результате перепадов температур в процессе эксплуатации резервуаров с учетом наличия дефектов соединения слоев.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке научно обоснованных методик получения композиционных материалов, способных обеспечить как барьерную защиту внутренних стенок паровоздушного пространства резервуаров от сероводородной коррозии, так и окислительно-адсорбционную сероочистку паров нефти, а также технологии нанесения защитного покрытия на внутренние стенки резервуаров.

Впервые полученные данные по зависимостям скорости сероводородной коррозии стали СтЗсп в паровоздушной среде нефти при содержании сероводорода 2 об.% от времени экспонирования могут быть использованы в качестве справочных данных для учебных и научных целей при подготовке специалистов в области обеспечения пожарной безопасности объектов защиты.

Приведено научное обоснование целесообразности замены используемых матриц противокоррозионных композиционных покрытий (полиуретановых, эпоксидных, акриловых) на полимочевинные.

Разработанные композитные покрытия могут быть рекомендованы к использованию на объектах нефтегазового комплекса для защиты внутренней поверхности технологического оборудования для хранения и транспортировки нефти.

Методология и методы исследования. Диссертационная работа выполнялась путем всестороннего подхода к решению задач, поставленных для достижения цели исследования, заключающейся в разработке композиционных материалов для защиты внутренней поверхности технологического оборудования для хранения нефти, что ведет к снижению риска самовозгорания пиррофорных отложений, образующихся в результате коррозии стали в агрессивной сероводородной среде. Экспериментальные данные получали с использованием общепринятых методов. При обосновании полученных результатов опирались на научные труды авторитетных отечественных и зарубежных исследователей.

В ходе диссертационного исследования применялись современные методы исследования:

- методы определения адгезии (Х-образного и решетчатого надразезов, отрыва);
- методики определения стойкости покрытий к статическому воздействию агрессивных сред;
- гравиметрический метод (для определения скорости коррозии и защитных функций покрытий);
- сканирующая электронная микроскопия;
- энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

Обработка результатов измерений проводилась методами математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные о зависимости скорости сероводородной коррозии в паровоздушной среде нефти при содержании сероводорода 2 об. % образцов стали СтЗсп от времени экспонирования.

2. Методика получения наполнителей композиционных материалов, способных обеспечить адсорбционно-окислительную сероочистку паров нефти.

3. Составы композитных покрытий для защиты технологического оборудования для хранения нефти от образования пиррофорных отложений.

4. Технология нанесения композитов, позволяющая получить равномерное распределение наполнителя в матрице и нивелировать его негативное влияние на адгезионные характеристики материалов.

5. Математическая модель для оценки устойчивости разработанных покрытий к нагрузкам, возникающим в результате перепадов температур в процессе эксплуатации РВС с учетом наличия дефектов соединения слоев.

Степень достоверности и обоснованность научных результатов исследования обеспечена использованием надежного и поверенного оборудования, воспроизводимостью полученных результатов и их сопоставимостью с результатами, изложенными в научных трудах других исследователей в области защиты оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов от сероводородной коррозии и образования пирофорных отложений, а также обсуждением основного материала на научных мероприятиях различного уровня и публикацией в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК РФ.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на VIII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов» (Иваново, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2021 г.), V Международной научно-практической конференции «Современные пожаробезопасные материалы и технологии» (Иваново, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2021 г.), IX Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов» (Иваново, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2022 г.), XVII Международной научно-практической конференции «Пожарная и аварийная безопасность» (Иваново, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2022 г.), X Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов» (Иваново, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2023 г.), V Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций» (Красноярск, Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2023 г.), VII Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Суздаль, Ивановский государственный химико-технологический университет, 2023 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 9 печатных работ, из них: 3 статьи в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК РФ. Получено свидетельство на программу для электронных вычислительных машин, подана заявка на получение патента на изобретение.

Структура и объём работы. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников (129 наименований) и приложений. Работа содержит 132 страницы машинописного текста, включая 50 рисунков, 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, выносимых на защиту.

В первой главе «**Анализ проблем в нефтегазовой отрасли промышленности, связанных с образованием пирофорных отложений и пути их решения**» рассмотрены вопросы пожарной опасности технологического процесса хранения нефти, сделан обзор оборудования для хранения нефти, проанализированы виды его коррозии, большое внимание уделено причинам образования, составу, опасности самовоспламенения

пирофорных отложений, а также способам защиты резервуаров от сероводородной коррозии и образования пирофорных отложений

Во второй главе «**Методика и техника эксперимента**» приведено описание объектов исследования, методов и методик, применяемых в рамках выполнения научной работы. Представлено описание лабораторной установки для моделирования среды в паровоздушном пространстве резервуара (рис. 1), методик определения скорости коррозии стали в паровоздушном пространстве нефти, получения наполнителей композитов, обеспечивающих возможность адсорбционно-окислительной сероочистки паров нефти. Описаны методики оценки адгезии защитных покрытий к поверхности стали. Для проведения эксперимента по определению адгезии предложено устройство и методика его использования, позволяющая, в отличие от стандартных методов и приборов, значительно сократить время оценки адгезионных характеристик разработанных покрытий. С помощью методов математической статистики и обработки экспериментальных данных доказана адекватность получаемых результатов и целесообразность применения разработанного устройства. Предложена технология нанесения разработанных композитных составов на поверхность стали, позволяющая получить равномерность распределения наполнителя в матрице и необходимую толщину покрытия, а также практически полностью нивелировать негативное влияние частиц наполнителя на адгезионные характеристики материалов. Исследования пленок композитных материалов проводили при помощи электронного сканирующего микроскопа Quattro S. Для анализа элементного состава использовалась система энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS Thermo Fisher Scientific).

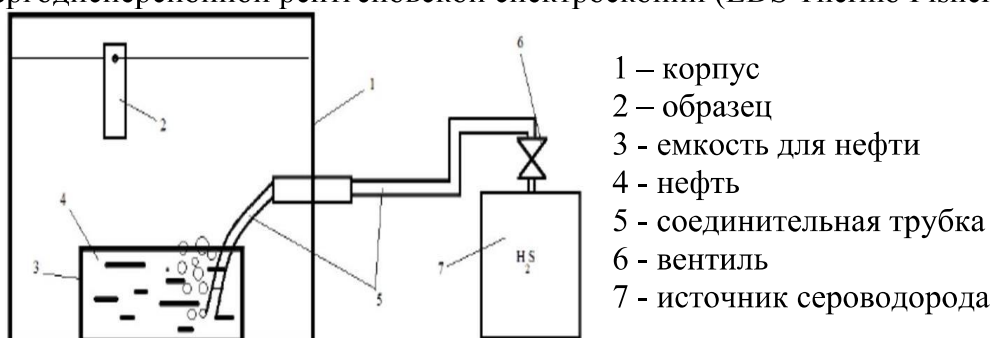


Рисунок 1 – Принципиальная схема лабораторной установки, имитирующей условия паровоздушного пространства в резервуаре для хранения нефти

В третьей главе «**Анализ результатов исследования**» обобщены и проанализированы основные результаты исследования. Приведены экспериментальные значения изменения скорости коррозии стали СтЗсп в условиях, имитирующих агрессивную среду паровоздушного пространства РВС. Пары нефти образовывались естественным путем в результате ее испарения из емкости, размещенной в установке. Концентрация сероводорода доводилась до 2 % об. путем наполнения установки газом из внешнего источника. Длительность эксперимента составила 100 суток. Изменение состояния образцов фиксировалось на 8, 19, 35, 60, 77, 90-е сутки. Зависимость скорости равномерной коррозии незащищенных образцов стали от времени экспонирования представлена на рис. 2.

Как показывает анализ рис. 2, до 19-х суток экспонирования скорость равномерной коррозии незащищенных образцов стали резко возрастает, что некоторые авторы связывают с образованием оксидов железа с валентностью II и III. Указанные оксиды защищают поверхность стали, поэтому скорость ее коррозии практически не изменяется до 35-х суток эксперимента. Далее сероводород разрушает защитную оксидную пленку. На поверхности стали образуются рыхлые сульфидные и полисульфидные пленки. Скорость коррозии возрастает незначительно. К 77-м суткам эксперимента пленки на поверхности металла приобретают плотную структуру макиавита, защищающую поверхность стали от дальнейшего разрушения. До конца эксперимента (100 суток) скорость сероводородной коррозии прекращает процесс роста.

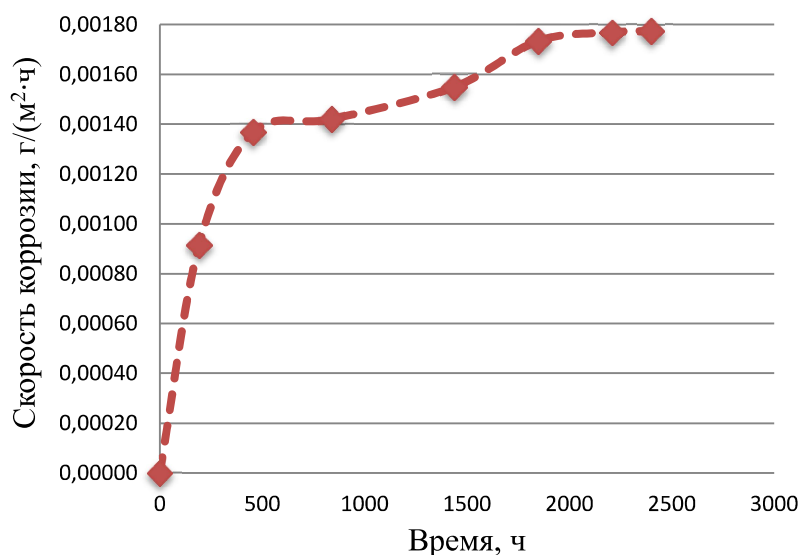


Рисунок 2 – Зависимость скорости равномерной коррозии незащищенных образцов стали от времени экспонирования

Следует отметить, что анализ полученных данных позволил сделать вывод о сопоставимости результатов со справочными источниками и исследованиями других авторов. Таким образом, условия паровоздушного пространства резервуара, симитированные в лабораторной установке, позволяют произвести оценку защитных свойств разработанных композиционных покрытий.

Для защиты паровоздушного пространства резервуара от продуктов сероводородной коррозии были предложены 8 композитных покрытий. В качестве их матрицы использовали полимочевину, в качестве наполнителей – по 1 массовой части диоксида титана, активированного угля и шунгита как отдельно, так и в различных комбинациях. Рецептуры составов разработанных композиционных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Рецептуры составов композитных покрытий

Наименование компонента	Содержание компонента в составе, масс. ч.:							
	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8
Полимочевина «Maxi Gum»	100	100	100	100	100	100	100	100
Диоксид титана	-	1	-	-	-	-	-	-
Активированный уголь марки БАУ-А	-	-	1	-	-	-	-	-
Смесь 3 масс. ч. активированного угля и 1 масс. ч. диоксида титана	-	-	-	1	1*	-	-	-
Шунгит	-	-	-	-	-	1	-	-
Смесь 3 масс. ч. шунгита и 1 масс. ч. диоксида титана	-	-	-	-	-	-	1	1*
Отвердитель	26	26	26	26	26	26	26	26
Растворитель Р-4	50	50	50	50	50	50	50	50

*Примечание: в композитах K5 и K8 в отличие от K4 и K7 соответственно наполнители подвергались ультразвуковой обработке.

В композитных материалах K5 и K8 наполнители подвергались ультразвуковой обработке, которая применялась с целью внедрения частиц диоксида титана в поры адсорбента (активированного угля и шунгита). Полученные наполнители были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, который подтвердил протекание указанных процессов. В качестве примера на рис. 3 приведены микрофотографии частиц активированного угля (рис. 3 а), а также его смеси с диоксидом титана после ультразвуковой обработки (рис. 3 б), полученные с помощью метода сканирующей электронной микроскопии.

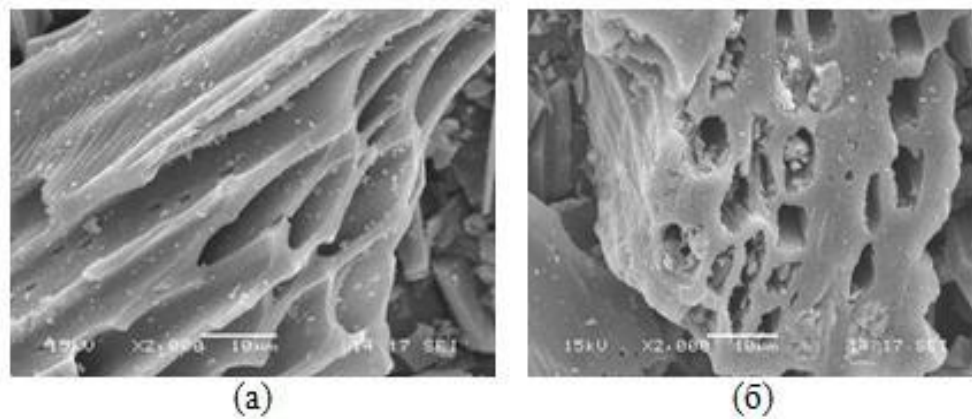


Рисунок 3 – Микрофотография частиц активированного угля (рис. а), смеси активированного угля и диоксида титана после ультразвуковой обработки (рис. б)

Следующим этапом работы явилось исследование защитных свойств разработанных композиционных материалов. При проведении визуальной экспресс-оценки стойкости покрытий к воздействию агрессивной среды было установлено наличие явного положительного эффекта для всех композиций. После окончания процесса экспонирования образцов стали, покрытых разработанными композиционными материалами, на их поверхности не было обнаружено каких-либо визуальных признаков протекания коррозии. При снятии покрытий было обнаружено отсутствие на поверхности стальных пластин каких-либо визуальных признаков протекания коррозии.

Результаты исследований зависимости скорости коррозии образцов стали, покрытых разработанными композиционными материалами, от времени экспонирования приведены на рис. 4. Зависимости скорости коррозии от времени экспонирования для всех исследованных образцов имеют симбатный характер до 60-х суток (1440 часов) проведения эксперимента. Для всех исследуемых образцов скорость коррозии достигает максимальных значений на 8–19 день экспонирования, после чего она снижается до 60 дня экспонирования. Однако несмотря на визуально установленную стойкость всех покрытий к агрессивной среде на протяжении 100 суток проведения эксперимента, характер кривых, описывающих полученные экспериментальные данные после 60-х суток, различен. Так, скорость коррозии образцов, обработанных составами К1, К2, К3, К6 и К8, увеличивается, составами К4, К5 и К7 – выходит на плато. Наибольшей эффективностью обладают составы К4 и К5, в которых в качестве наполнителя использовалась смесь активированного угля и диоксида титана. Следует отметить, что скорость коррозии образцов, покрытых указанными составами, на 8–19 сутки экспонирования в 2,5 раза меньше скорости коррозии образцов стали, покрытых полимочевиновой матрицей без наполнителей.

Объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно следующим образом. Пленки из полимочевины обладают пористостью. Поэтому они способны пропускать сероводород. В первые 8–19 суток эксперимента наполнитель, помещенный в матрицу из полимочевины, не успевает «сработать», иными словами, проявить свою адсорбционно-окислительную способность. Заметим, что для экспериментальных образцов, покрытых композитами К4, К5 и К8, в указанный промежуток времени наполнители, в качестве которых выступают механическая смесь активированного угля и диоксида титана, а также механо-химически активированные смеси активированного угля с диоксидом титана и шунгита с диоксидом титана, «срабатывают» эффективнее.

Анализ зависимостей скорости равномерной коррозии образцов стали, покрытых разработанными композитными материалами, от времени их экспонирования в лабораторной установке показал, что использование в качестве защитных покрытий разработанных составов позволило существенно снизить скорость коррозии. Максимальная скорость коррозии незащищенных образцов стали СтЗсп в паровоздушной среде нефти при

содержании сероводорода 2 об.% была зафиксирована на 100-е сутки экспонирования и составила $0,04263 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. Использование в качестве защитных покрытий разработанных составов позволило снизить скорость коррозии до $0,00163 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ для композиции К1, $0,00122 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ для композиции К2, $0,00116 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ для композиции К3, $0,00061 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ для композиции К4, $0,00066 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ для композиции К5, $0,00111 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ для композиции К6, $0,00080 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ для композиции К7, $0,00100 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ для композиции К8, т.е. в 26, 34, 36, 70, 64, 38 и 53 раза соответственно.

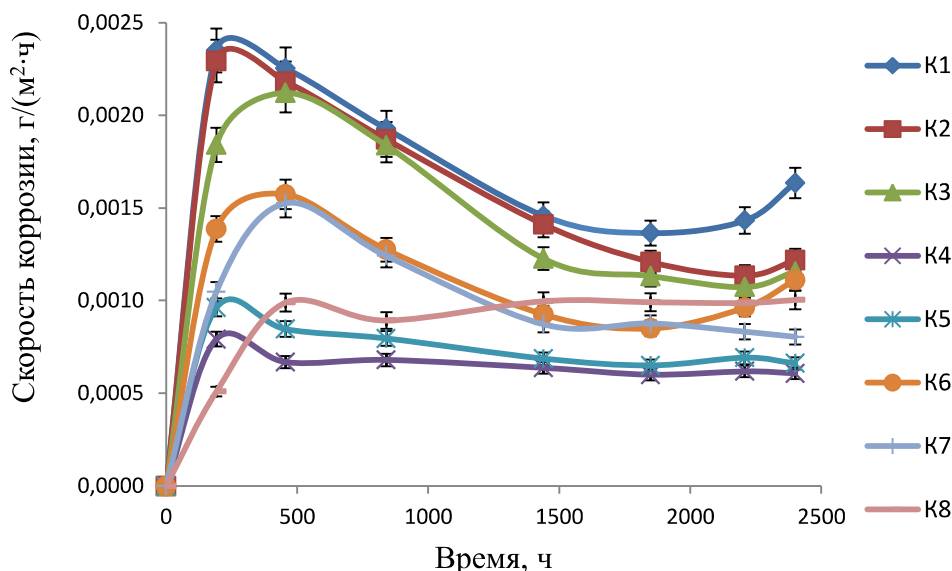


Рисунок 4 – Зависимость скорости коррозии образцов стали покрытых разработанными композиционными материалами, от времени экспонирования

Анализируя представленные данные, можно сделать вывод о том, что наибольшей эффективностью обладает композиция К4, имеющая в качестве наполнителя механическую смесь диоксида титана и активированного угля. Следует отметить, что значения скоростей коррозии образцов, защищённых составом К4, минимальны не только на 100-е сутки экспонирования, но и на протяжении всего исследования.

Для оценки адсорбционной и окислительной способности разработанных композиционных материалов был использован метод сканирующей электронной микроскопии. Анализ элементного состава представленных образцов проводился на системе энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание серы в пленках композиционных материалов

Композиция	Содержание S после экспонирования, масс. %	Содержание S после экспонирования и выдержки в вакууме, масс. %
К1	24,9	26,1
К2	30,0	23,2
К3	20,6	24,2
К4	10,4	15,9
К5	42,4	10,0
К6	17,4	25,1
К7	27,9	22,5
К8	12,2	26,6

Продуктами окисления сероводорода могут быть элементарная сера или ее диоксид. Исследование указанным методом проводили с разницей в 90 суток, в течение которых пленки исследуемых образцов выдерживались в вакуумном посту. Перед проведением эксперимента исследуемые пленки не содержали серы.

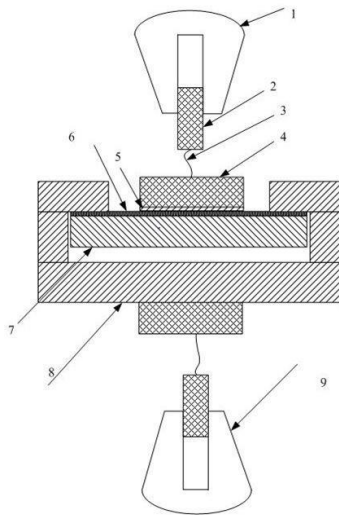
Анализ данных, представленных в таблице 2, показал, что содержание серы в пленках оказалось различным. Заметим, что сера, содержащаяся в пленках после эксперимента, являлась продуктом окисления сероводорода. Минимальное содержание серы наблюдается в составах К4 и К8, а максимальное в составе К5. Содержание серы варьировалось от 10,4 до 42,4 масс. %. После выдержки в вакуумном посту содержание серы в образцах с наполнителями изменилось, в отличие от образца, покрытого только матрицей из полимочевины (К1). Наибольшее изменение содержания серы претерпел образец, покрытый составом К5. В нем содержание серы уменьшилось с 42,4 масс. % до 10,4 масс. %. Объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно окислением серы, находящейся в порах активированного угля диоксидом титана с образованием газообразного SO_2 . Аналогичное явление было зафиксировано для композиций К2 и К7, где в качестве наполнителя использовался диоксид титана и механическая смесь диоксида титана с шунгитом соответственно. Однако в отличие от композиции К5, в которой произошло уменьшение содержания серы на 32,4 %, в композиции К2 указанное уменьшение составило всего 6,8 %, а в композиции К7 – 5,4 %.

Увеличение содержания серы наблюдалось для композиций К3, К4, К6 и К8, его можно связать с процессом окисления сероводорода, попавшего в поры пленок указанных составов, до элементарной серы. Интересно отметить, что для композиции К4, содержащей механическую смесь диоксида титана и активированного угля, содержание серы увеличилось на 5,5 %, тогда как для композиции К8, содержащей смесь диоксида титана с шунгитом, обработанную ультразвуком, – на 14,4 %.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что покрытия с механической смесью диоксида титана и активированного угля, а также смесью диоксида титана с шунгитом, обработанной ультразвуком, выполняют защитную барьерную функцию, разделяя защищаемую поверхность и содержащее сероводород паровоздушное пространство резервуара.

Вместе с тем в ходе испытаний было установлено, что покрытия, содержащие обработанную ультразвуком смесь диоксида титана и активированного угля, могут выполнять не только функцию барьера, но и обеспечить окислительную сероочистку паров нефти.

Прочность сцепления покрытия с подложкой является важной характеристикой, от которой зависит защитная способность материала. Поэтому одна из задач, решаемых в рамках исследования, заключалась в определении усилия отрыва разработанных покрытий от стальной пластины. Результаты определения адгезии, полученные методом отрыва, с использованием специально разработанного вспомогательного удерживающего устройства (рисунок 5), показали, что введение наполнителей в матрицу значительно снижает адгезию покрытий (с 3,71 МПа до $0,98 \div 1,35$ МПа). Кроме того, при проведении испытаний было замечено, что при высыхании образцов, обработанных защитными составами, распределение наполнителя становилось неравномерным. Наблюдалось последовательное уменьшение количества частиц на единицу площади по мере удаления от верхней кромки пластины к нижней. Очевидно, такой эффект обусловлен движением композитного состава под действием силы тяжести вдоль вертикальной оси образца с момента нанесения слоя до увеличения вязкости в процессе высыхания. Общее количество частиц действующего агента на площади образца уменьшалось, и оптимальное соотношение компонентов композитного состава не выдерживалось. Таким образом, возникла необходимость в разработке технологии нанесения разработанных композиционных материалов.



- 1,9 - верхний и нижний зажим разрывной машины
 2 - стальной стержень
 3 - гибкая связь
 4 - заготовка
 5 - клей
 6 - покрытие
 7 - стальная пластина
 8 - удерживающее устройство

Рисунок 5 – Схематичное изображение устройства для фиксирования и центрирования образцов в разрывной машине

Предлагаемая технология получения антикоррозионного покрытия реализуется следующим образом:

1. Подготовка поверхности стали (механическая очистка, обеспыливание, обезжиривание);
2. Нанесение первого слоя (грунтование), состоящего из полимочевины с добавлением 70 масс. ч. растворителя марки «Р4»;
3. Сушка в естественных условиях (средняя температура 20 °С, относительная влажность воздуха 55–60%) в течение 40 минут;
4. Нанесение второго слоя, состоящего из полимочевины с добавлением 50 масс. ч. растворителя марки «Р4» и 1 масс. ч. наполнителя;
5. Сушка в естественных условиях до полного завершения процесса поликонденсации защитного покрытия (не менее 3 суток).

В случае нанесения двухслойного покрытия по предлагаемой технологии, кроме получения равномерности распределения наполнителя в покрытии, установлено, что негативное влияние наполнителя на адгезионные характеристики практически полностью нивелируется (рисунок 6), а в некоторых случаях адгезия хоть и незначительно, но улучшается (с 3,75 МПа для композиции К1 до 3,81 МПа для К5). Такой эффект связан с тем, что при двухслойном нанесении отсутствует контакт частиц наполнителя со стальной подложкой, в результате чего не происходит снижения площади соприкосновения полимочевины и стали.

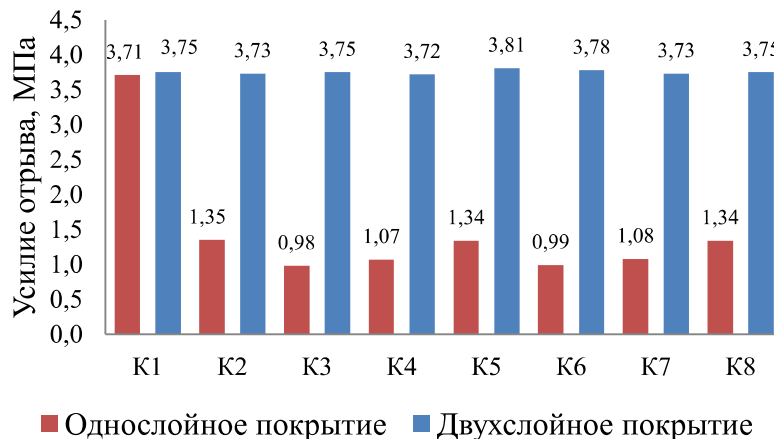


Рисунок 6 – Результаты испытаний прочности адгезии к подложке из стали марки СтЗсп композиций на основе полимочевины

Оценка устойчивости разработанных покрытий к нагрузкам, возникающим в результате перепадов температур в процессе эксплуатации РВС, а также влияние дефектов соединения слоев, вызванных добавлением наполнителя в матрицу, осуществлялась с помощью математического моделирования. Для этого решалась одномерная задача нестационарной теплопередачи в стенке верхних поясов резервуара. Представим стенку РВС в виде бесконечной пластины, состоящей из трех слоев, обладающих различными теплофизическими характеристиками. На внутреннем слое покрытия введем дефект в виде пузыря воздуха, образовавшегося вследствие неплотного контакта покрытия со стенкой резервуара.

Система покрытий для наружной обработки резервуаров является первым слоем трехслойной пластины. К таким системам, как и к системам покрытий для внутренней обработки, предъявляются достаточно жесткие технические требования. Наружное покрытие резервуаров должно обеспечивать антикоррозионную защиту, быть устойчивым к изменению геометрических параметров конструкции, быть стойким к кратковременному воздействию хранящегося в резервуаре продукта, иметь светлый цвет. Толщина покрытия должна соответствовать номинальной толщине, предусмотренной технической документацией на используемую систему покрытия. Как правило, система покрытий для наружной обработки резервуаров состоит из 2–4 слоев. Средняя толщина системы составляет 250 мкм.

Непосредственно стальная стенка РВС представляет собой второй слой пластины. Для изготовления РВС, как правило, используются конструкционные стали, в рассматриваемом случае сталь марки СтЗсп. Толщина стенки в большей степени зависит от объема РВС. Для расчета выбрана толщина стенки РВС объемом 5000 м³, которая составляет 8 мм.

Третий слой – разработанные защитные покрытия на основе полимочевины. Толщина покрытия, нанесенного по предлагаемой технологии, составляет 300 мкм. Теплофизические характеристики, необходимые для решения задачи, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Размеры и теплофизические характеристики слоев

	Плотность ρ , кг/м ³	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м ² ·К)	Удельная теплоемкость C_p , Дж/(кг·К)	Толщина слоя, мм
Воздух	1,205	2,59	1,005	–
Наружное покрытие	1400	0,25	1380	0,3
Сталь	7850	50	650	8
Внутреннее покрытие	1100	0,21	1000	0,25

Математические модели процессов теплопередачи в многослойных пластинах представляют собой системы линейных и нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих распределение температурного поля в материале с переменными теплофизическими характеристиками. В общем случае краевые задачи переноса теплоты и массы вещества могут быть представлены дифференциальными уравнениями в частных производных.

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

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

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

$$\frac{\partial T_3(x, \tau)}{\partial \tau} = a_3 \frac{\partial^2 T_3(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; \delta_{\text{ст}} \leq x \leq \delta_{\text{пм}}); \quad (3)$$

где: a – коэффициент температуропроводности;

τ – время;

T – температура;

δ – толщина слоя.

В качестве начальных условий примем равенство температуры во всех точках расчетной области температуре окружающей среды (4).

$$T_1 = T_2 = T_3 = T_{\text{ос}}. \quad (4)$$

Граничные условия на левой границе (5) и правой границе (6):

$$q_1 = \lambda_1 \frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial x} \quad (x = 0); \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{ос}}(T_3 - T_{\text{ос}}) = -\lambda_3 \frac{\partial T_3(x, \tau)}{\partial x}, \quad (6)$$

где: λ_1, λ_3 – коэффициенты теплопроводности 1 и 3 слоя;

q_1 – тепловой поток от источника теплового излучения.

Решение осуществлялось методом конечных элементов при помощи программного обеспечения Agros2D. При моделировании теплового состояния стенки РВС приняты следующие допущения: температурное поле нестационарное одномерное, контакт между слоями идеальный (граничное условие 4-го рода).

Исследуемый параметр – температура в зоне дефекта.

Начальная температура наружного слоя $T_1 = 20$ °С, температура окружающей среды $T_{\text{ос}} = 20$ °С.

Мощность теплового потока нагрева $q_1 = 200$ Вт/м².

Наблюдение при нестационарном нагреве ведется на отрезке времени $\tau = 14400$ с, шаг расчета 10 с.

Избыточное давление в пузыре (7):

$$P_{\text{и}} = P_0 \left(\frac{T_{\text{п}} - T_0}{T_0} \right), \quad (7)$$

где: P_0 – давление в пузыре при начальной температуре $T_{\text{ос}}$ (атмосферное);

$T_{\text{п}}$ – температура в пузыре через 14400 с после начала действия теплового потока q_1 ;

T_0 – температура в пузыре в начальный момент времени $T_0 = T_{\text{ос}}$.

При $T_{\text{п}}$ равной 28 °С давление в пузыре составит 0,04 МПа. Так как выполняется условие (8), увеличения площади дефекта при нагреве не произойдет.

$$P_{\text{и}} < [P], \quad (8)$$

где: $[P] = 3,72$ МПа – минимальное давление отрыва, определенное при испытаниях на адгезию.

Напряжение в слое покрытия над пузырем определим приняв пузырек за тонкостенную оболочку, равномерно нагруженную нормальным давлением (9).

$$\sigma = \frac{P_{\text{в}} R}{2h}, \quad (9)$$

где: $R = 3$ мм – радиус срединной поверхности в поперечном сечении оболочки;
 $h = 0,3$ мм – толщина оболочки.

Так как выполняется условие (10), разрушения покрытия при нагреве не произойдет.

$$\sigma < [\sigma], \quad (10)$$

где: $[\sigma] = 20$ МПа – предел прочности покрытий на разрыв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получены экспериментальные данные по зависимости скорости сероводородной коррозии образцов стали СтЗсп в паровоздушной среде нефти, отобранной из трубопровода сырой нефти в тит. 027 АО «Танеко», при концентрации сероводорода 2 об. % от времени экспонирования.

2. Синтезированы наполнители композиционных материалов, которые способны обеспечить адсорбционно-окислительную очистку паров нефти от серосодержащих соединений.

3. Предложены рецептуры 8 композиционных покрытий на основе полимочевины в качестве матрицы для защиты внутренней поверхности РВС для хранения нефти от образования пирофорных отложений.

4. Оптимизирована технология нанесения разработанных композитных материалов на поверхность стали, что позволило получить равномерное распределение наполнителя в матрице и нивелировать негативное влияние наполнителя на адгезионные характеристики материалов.

5. Установлено, что адгезионная прочность композиционных материалов на основе полимочевины в 9–10 раз превосходит адгезионную прочность композиционных материалов на основе полиакрила и полиуретана.

6. Установлено, что использование разработанных композитных покрытий позволяет снизить скорость коррозии стали СтЗсп в паровоздушном пространстве резервуара для хранения нефти при содержании сероводорода 2 об. % в 26–70 раз.

7. С использованием методов математического моделирования показана устойчивость разработанных покрытий к нагрузкам, возникающим в результате перепадов температур в процессе эксплуатации резервуаров, с учетом наличия дефектов соединения слоев.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Митрофанов А.С.**, Сырбу С.А., Ульев Д.А. О результатах лабораторных испытаний некоторых механических свойств покрытий, применяющихся для защиты технологического оборудования от сероводородной коррозии // Современные проблемы гражданской защиты. 2022. Вып. 2(43). С. 85–90.

2. **Митрофанов А.С.**, Сырбу С.А., Азовцев А.Г. Влияние матрицы на адгезионные свойства композитных покрытий для защиты технологического оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов от образования пирофорных отложений // Современные проблемы гражданской защиты. 2022. Вып. 4(45). С. 93–98.

3. **Митрофанов А.С.**, Сырбу С.А. Разработка технологии нанесения композитных покрытий, препятствующих образованию пирофорных отложений на внутренних поверхностях технологического оборудования для хранения нефти // Современные проблемы гражданской защиты. 2023. Вып. 2(47). С. 93–98.

Публикации в иных научных изданиях:

4. **Митрофанов А.С.**, Сырбу С.А. Современные способы защиты оборудования для хранения нефтепродуктов от образования пиррофорных отложений: анализ проблемы // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов: сборник материалов VIII Всероссийской научно-практической конференции, Иваново, 20 апреля 2021 г. Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2021. С. 233–238.

5. **Митрофанов А.С.**, Сырбу С.А. Проблемные вопросы защиты оборудования для хранения нефтепродуктов от образования пиррофорных отложений // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов V Международной научно-практической конференции, Иваново, 14 октября 2021 г. Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2021. С. 331–336.

6. **Митрофанов А.С.**, Сырбу С.А. Лабораторные испытания адгезионных свойств покрытий, применяющихся для защиты технологического оборудования от сероводородной коррозии // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов: сборник материалов IX Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 90-летию образования гражданской обороны, Иваново, 19 апреля 2022 г. Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2022. С. 260–264.

7. **Митрофанов А.С.**, Сырбу С.А., Азовцев А.Г. Влияние составов композитов для защиты резервуаров вертикальных стальных от образования пиррофорных отложений на их адгезионные свойства // Пожарная и аварийная безопасность: сборник материалов XVII Международной научно-практической конференции, посвященной 90-й годовщине образования гражданской обороны, 24 ноября 2022 г. Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2022. С. 127–132.

8. **Митрофанов А.С.**, Сырбу С.А. Исследование скорости коррозии стали марки СтЗсп в паровоздушной среде высокосернистой нефти // Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций: сборник материалов V Всероссийской научно-практической конференции, 21 апреля 2023 г. Красноярск: Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2023. С. 58–61.

9. **Митрофанов А.С.**, Сырбу С.А. Адсорбционные свойства активированного угля и шунгита в материалах для защиты от сероводородной коррозии и твердых смазках // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: материалы конференции VII Всероссийской научной конференции, 28 июня – 1 июля 2023 г. Иваново – Суздаль: ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, 2023. С. 337–338.

Свидетельство на программу для электронных вычислительных машин

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