

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



Митрофанов Артур Сергеевич

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

2.10.1. Пожарная безопасность

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Сырбу Светлана Александровна

Иваново – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, СВЯЗАННЫХ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ.....	12
1.1. Пожарная опасность технологического процесса хранения нефти.....	12
1.2. Оборудование для хранения нефти.....	20
1.3 Виды коррозии технологического оборудования для хранения нефти.....	26
1.4. Пирофорные отложения в резервуарах: причины образования, состав, опасность самовоспламенения.....	39
1.5 Способы защиты резервуаров от сероводородной коррозии и образования пирофорных отложений.....	46
Выводы по главе 1.....	49
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	51
2.1 Объекты исследования.....	51
2.2 Моделирование среды в паровоздушном пространстве РВС.....	52
2.3 Методика определения скорости коррозии стали.....	54
2.4 Методика получения наполнителей композитов, обеспечивающих возможность адсорбционно-окислительной сероочистки паров нефти.....	56
2.5 Технология нанесения антикоррозионной защиты.....	58
2.6 Методики оценки адгезии защитных покрытий к поверхности.....	60
2.7 Исследование пленок композитных материалов методом сканирующей электронной микроскопии.....	65
Выводы по главе 2.....	67

ГЛАВА 3 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	68
3.1 Исследование зависимости скорости коррозии стали СтЗсп от времени экспонирования в паровоздушном пространстве высокосернистой нефти.....	68
3.2 Композиционные покрытия для защиты паровоздушного пространства резервуаров от образования пирофорных отложений.....	72
3.3 Оценка защитных свойств разработанных композиционных материалов	81
3.4 Влияние технологии нанесения композитов на их адгезионные характеристики и равномерность распределения наполнителей.....	95
3.5 Математическое моделирование процессов влияния дефектов слоев на устойчивость разработанных покрытий к нагрузкам, возникающим в результате перепадов температур в процессе эксплуатации резервуаров	102
Выводы по главе 3.....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	126
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	134
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	135

ВВЕДЕНИЕ

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 пирофорных

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 пирофорных 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., Бегишев 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. Popoola, M.G. Zhang, G.K. Latinwo, L. Liu, A.S. Grema, J.C. Jiang и др.

Целью исследования являлась разработка композиционных материалов для защиты резервуаров для хранения нефти от пожаров, связанных с образованием пирофорных 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 РВС для хранения нефти от образования пирофорных 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 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 как справочные данных для научных целей, а также 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.

Область исследования. Работа выполнена в соответствии с п. 6 паспорта специальности 2.10.1. Пожарная безопасность (технические науки).

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 приведет к снижению риска самовозгорания пирофорных 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 (X-образного и решетчатого надрезов, 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 пиррофорных 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 конференций «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 конференций «Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций» (Красноярск, Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2023 г.), VII Всероссийской научно-практической конференций (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.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, СВЯЗАННЫХ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

1.1. Пожарная опасность технологического процесса хранения нефти

Под словом нефть принято понимать природное ископаемое, характеризующееся маслянистостью, специфическим запахом и цветом. Нефть, добытая в любом месторождении, представляет собой сложную смесь углеводородов, имеющих различные молекулярные массы. Как правило, в составе нефти присутствуют и другие химические соединения в виде примесей. Такими примесями могут быть азотсодержащие соединения, асфальто-смолистые и серосодержащие вещества. Указанные примеси могут присутствовать в составе нефти в достаточно широком диапазоне, и именно их наличие в той или иной степени определяет качество добываемого сырья. К тому же наличие примесей сказывается на цвете и запахе нефти. Цвет изменяется от чисто черного, до бурого, грязно-желтого и иногда зеленоватого. Запах может быть как специфическим легким до неприятного, тяжелого и резкого, что характерно для присутствия высоких концентраций серосодержащих соединений, в том числе сероводорода [80].

Глубина залегания нефтяных месторождений варьируется от нескольких десятков метров до 6 километров [62]. При залегании на небольшой глубине нефть склонна к вытеканию на поверхность, где со временем густеет и образует асфальто-битумные соединения. На больших глубинах чаще встречаются ископаемые в виде газовых конденсатов. Наибольшее количество всей добываемой нефти выкачивается с глубины от 1 до 3 километров.

Физические характеристики нефти зависят от состава. Средняя молярная масса равна 220–400 г/моль. Плотность обычно составляет от 82 до 95 кг/м³, однако нижний порог плотности может быть и несколько ниже, такую нефть принято называть легкой. Нефть с плотностью свыше 86 кг/м³ называют тяжелой.

Качество сырой нефти зачастую определяется ее плотностью. С одной стороны, легкие нефти содержат больше бензиновых фракций и являются более перспективными для переработки в светлые нефтепродукты, с другой – обладают более пожароопасными свойствами [80].

Как было указано выше, нефть состоит из большого количества органических соединений, поэтому принято характеризовать ее не температурой кипения, а температурой начала кипения жидких углеводородов, которая чаще всего превышает 28 °С и редко достигает 100 °С у тяжелой нефти. Вязкость меняется в широком диапазоне от 2 до 265 мм²/с. Чем больше в составе нефти легких фракций, тем ниже ее вязкость и наоборот. Удельная теплоемкость 1,7 – 2,1 кДж/(кг·К). Низшая расчетная теплота сгорания 43–46 МДж/кг.

Нефть не растворима в воде, в силу значительного отличия от воды в плотности разделяется на слои, однако может образовывать с водой достаточно стойкую эмульсию [88].

Свирид К.А. в работе [90] отмечает, что при оценке пожарной опасности процессов хранения нефти большое значение имеет испаряемость. Под испаряемостью принято понимать процесс изменения агрегатного состояния жидкости у поверхности на открытом воздухе в газовую фазу. Известно, что указанный процесс происходит при любой температуре. В процессе испарения горючая жидкость испускает сначала легкие фракции, скорость и объем испарения увеличивается с увеличением температуры. В этот период над зеркалом жидкости образуются пары, которые при смешивании с кислородом воздуха образуют взрывоопасные концентрации.

Любая нефть представляет собой горючую или легковоспламеняющуюся жидкость (ЛВЖ / ГЖ) в зависимости от температуры вспышки. Температура вспышки колеблется от -45 °С до 130 °С. Пожарная опасность нефти определяется ее химическим составом, то есть содержанием групп углеводородов и различных примесей [80].

Как правило, углеводородные группы в нефти представлены парафинами, циклоалканами и аренами. К примесям, как было отмечено выше, относятся азот

и кислородсодержащие соединения, асфальто-смолистые и серосодержащие вещества.

Перечень показателей для оценки пожарной опасности горючих жидкостей представлен в таблице 1.1 [101].

Таблица 1.1 – Перечень показателей для оценки пожарной опасности веществ и материалов в зависимости от их агрегатного состояния

Показатель пожарной опасности	Вещества и материалы в различном агрегатном состоянии			Пыли
	газообразные	жидкие	твердые	
Безопасный экспериментальный максимальный зазор, миллиметр	+	+	-	+
Выделение токсичных продуктов горения с единицы массы горючего, килограмм на килограмм	-	+	+	-
Группа горючести	+	+	+	+
Излучающая способность пламени	+	+	+	+
Концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения) в газах и парах, объемные проценты, пылях, килограмм на кубический метр	+	+	-	+
Концентрационный предел диффузионного горения газовых смесей в воздухе, объемные проценты	+	+	-	-
Коэффициент дымообразования, квадратный метр на килограмм	-	+	+	-

Показатель пожарной опасности	Вещества и материалы в различном агрегатном состоянии			Пыли
	газообразные	жидкие	твердые	
Критическая поверхностная плотность теплового потока, ватт на квадратный метр	-	+	+	-
Максимальная скорость распространения пламени вдоль поверхности горючей жидкости, метр в секунду	-	+	-	-
Максимальное давление взрыва, паскаль	+	+	-	+
Минимальная флегматизирующая концентрация газообразного флегматизатора, объемные проценты	+	+	-	+
Минимальная энергия зажигания, джоуль	+	+	-	+
Минимальное взрывоопасное содержание кислорода, объемные проценты	+	+	-	+
Низшая рабочая теплота сгорания, килоджоуль на килограмм	+	+	+	-
Нормальная скорость распространения пламени, метр в секунду	+	+	-	-
Показатель токсичности продуктов горения, грамм на кубический метр	+	+	+	+

Показатель пожарной опасности	Вещества и материалы в различном агрегатном состоянии			Пыли
	газообразные	жидкие	твердые	
Потребление кислорода на единицу массы горючего, килограмм на килограмм	-	+	+	-
Предельная скорость срыва диффузионного факела, метр в секунду	+	+	-	-
Скорость нарастания давления взрыва, мегапаскаль в секунду	+	+	-	+
Способность гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами	+	+	+	+
Способность к воспламенению при адиабатическом сжатии	+	+	-	-
Способность к экзотермическому разложению	+	+	+	+
Температура воспламенения, градус Цельсия	-	+	+	+
Температура вспышки, градус Цельсия	-	+	-	-
Температура самовоспламенения, градус Цельсия	+	+	+	+
Температурные пределы распространения пламени (воспламенения), градус Цельсия	-	+	-	-

Показатель пожарной опасности	Вещества и материалы в различном агрегатном состоянии			Пыли
	газообразные	жидкие	твердые	
Удельная массовая скорость выгорания, килограмм в секунду на квадратный метр	-	+	+	-
Удельная теплота сгорания, джоуль на килограмм	+	+	+	+

Некоторые пожаровзрывоопасные свойства нефтей в зависимости от месторождения представлены на рисунке 1.1 [47].

Нефть	Температура, °С		Нижн. конц. предел распр. пл., % (об.)	Темп. пред. распр. пл., °С		БЭМЗ, мм
	вспыш.	самовоспл.		нижн.	верхн.	
Азизбековская	-7	237	1,4	—	—	0,96
Бавлинская	-25	240	1,1	—	—	0,97
Байтуганская	6	—	—	—	—	—
Балаханская сырая тяжелая	23	310	—	23	50	—
Барсагельмесская (гельмесская)	12	239	1,4	—	—	0,96
Биби-эйбатская:						
легкая	5	260	—	2	26	—
тяжелая	27	310	—	26	57	—
Бинагадинская сырая	18	300	—	12	39	—
Бурунская	-8	252	1,7	—	—	0,93
Верхозимская	25	—	—	—	—	—
Дагаджикская	< -17	243	1,3	—	—	0,97
Девонская с наливной эстакады	< -17	226	1,2	—	—	0,93
Западно-сургутская	-18	233	1,1	—	—	0,97
Зимницкая	27	—	—	—	—	—
Зольнинская сырая	-35	—	—	-35	-14	—
Каменноложская	-7	233	1,2	—	—	0,96
Кара-арпанская	130	—	—	—	—	—
Кара-дагская	-21	320	—	-21	19	—
Кара-чухурская	34	290	—	31	80	—
Карловосытовская	< -21	231	1,2	—	—	0,97
Качановская	< -22	235	—	—	—	0,95
Киевгольская	19	—	—	—	—	—
Комаровская	22	—	—	—	—	—
Коробковская (угленосного горизонта)	-15	235	1,1	—	—	0,97
Котур-тепинская (центрального участка)	-3	250	2,1	—	—	0,98
Кудиновская	< -17	233	1,3	—	—	0,97
Кудиновская	< -29	232	1,3	—	—	0,97
Кумдагская (восточного и западного участков)	18	237	2,4	—	—	0,96
Лебяженская	< -21	225	1,2	—	—	0,93
Лудошурская	23	—	—	—	—	—
Мегионская	-18	227	1,1	—	—	0,97
Мишкинская	22	—	—	—	—	—
Мухановская	< -15	231	0,9	—	—	0,96
Ново-аманакская	-16	227	1,3	—	—	0,98
Ново-елоховская	-23	224	0,9	—	—	0,96
Новозапруднинская и алакаевская	< -20	231	1,2	—	—	0,97
Окаремская	5	290	2,2	—	—	0,94
Ольховская	< -28	223	1,3	—	—	0,95
Осинская	-15	230	1,3	—	—	0,97
Павловская	-20	230	1,3	—	—	0,97
Ползанинская	< -29	222	1,3	—	—	0,98
Правдинская	< -25	226	0,9	—	—	0,98
Прикамская	-27	256	1,3	—	—	0,94
Радаевская	-14	226	1,1	—	—	0,98
Раднейковская	-12	225	—	—	—	0,95
Ромашкинская	-23	246	1,1	—	—	0,95
Сернистая Кленовского нефтепромысла	< -16	234	1,3	—	—	0,97
Советско-соелнинская	-24	237	1,2	—	—	0,98
Стрельненско-жигулевская	< -18	232	1,2	—	—	0,97
Сурханская сырая отборная	12	300	—	12	60	—
Таньинская	-22	233	1,3	—	—	0,99
Тенгутинская	< -18	235	1,5	—	—	0,93
Трехозерная	< -19	236	1,1	—	—	0,95
Туймазинская	-21	234	0,9	—	—	0,96
Тульвинская	-25	233	1,3	—	—	0,97
Шабздагская	3	285	—	3	38	—
Шаньинская сырая	-45	280	—	-45	5	—
Шляховская	< -17	238	1,2	—	—	0,98
Шубаннинская	26	375	—	22	53	—
Ямаш-нурлатская	10	236	0,9	—	—	0,99
Яринская	< -27	227	1,1	—	—	0,98

Рисунок 1.1 – Пожароопасные свойства нефти.

В соответствии с Техническим регламентом о требованиях пожарной безопасности [101] анализ пожарной опасности объекта сводится к сопоставлению обширного ряда показателей пожарной опасности веществ и материалов, обращающихся в технологическом процессе, с параметрами самого технологического процесса.

Анализ пожарной опасности производственных объектов должен предусматривать:

1) анализ пожарной опасности технологической среды и параметров технологических процессов на объекте;

2) определение перечня пожароопасных аварийных ситуаций и параметров для каждого технологического процесса;

3) определение перечня причин, возникновение которых позволяет характеризовать ситуацию как пожароопасную, для каждого технологического процесса;

4) построение сценариев возникновения и развития пожаров, повлекших за собой гибель людей.

Аналогичную процедуру анализа пожарной опасности производственного объекта определяет ГОСТ Р 12.3.047 2012 [28]. Данная процедура подразумевает последовательную отработку следующих пунктов:

- определение показателей пожарной опасности обращающихся в технологическом процессе веществ и материалов;

- изучение технологического процесса с целью определения оборудования, участков или мест, где сосредоточены горючие материалы или возможно образование пыли- и парогазовоздушных горючих смесей;

- определение возможности образования горючей среды внутри помещений, аппаратов и трубопроводов;

- определение возможности образования в горючей среде источников зажигания;

- исследование различных вариантов аварий, путей распространения пожара и выбор проектной аварии;

- расчет категории помещений, зданий и наружных установок по взрывоопасной и пожарной опасности;
- определение состава систем предотвращения пожара и противопожарной защиты технологических процессов;
- разработку мероприятий по повышению пожарной безопасности технологических процессов и их отдельных участков.

Малинин В.Р. [61] в своей работе отмечает, что пожарную опасность объектов хранения нефти обуславливают пожароопасные характеристики хранимого сырья, и что пожарная безопасность предприятий может быть обеспечена только с учетом характерных свойств горючести нефти и нефтепродуктов - так называемых показателей пожарной опасности, определяющих условия возникновения, развития и прекращения горения.

Общая методика анализа пожарной опасности включает в себя следующие шаги [9]:

- анализ возможности образования горючей среды;
- анализ источников зажигания, которые могут инициировать возникновение горения горючей среды;
- анализ возможных путей распространения пожара;
- изучение дополнительных аспектов, связанных с возможностью воздействия опасных факторов пожара на людей и имущество.

1.2. Оборудование для хранения нефти

Хранение нефти осуществляют на предприятиях, которые представляют собой комплекс зданий и сооружений, предназначенных для приема, хранения, переработки и выдачи продуктов [53]. Типовая схема склада нефтепродуктов приведена на рисунке 1.2



Рисунок 1.2 - Типовая схема планировки склада нефтепродуктов

В соответствии с требованиями [93] к складам нефти и нефтепродуктов (далее СННП) относятся:

- предприятия по обеспечению нефтепродуктами (нефтебазы);
- резервуарные парки и наливные станции магистральных нефтепроводов и нефтепродуктопроводов;
- товарносырьевые парки центральных пунктов сбора нефтяных месторождений, нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий; склады нефтепродуктов, входящие в состав промышленных, транспортных, энергетических, сельскохозяйственных, строительных и других предприятий и организаций (расходные склады).

Резервуарный способ хранения нефти и нефтепродуктов широко распространен на всех этапах от добычи до розничной продажи. Различные типы резервуаров возводятся непосредственно на месторождениях, промежуточных пунктах по перекачиванию, нефтеперерабатывающих заводах, а также в местах аварий для экстренного сбора и недопущения увеличения материального и экологического ущерба [16]. Очевидно, что состав и физико-химические свойства нефти или нефтепродуктов хранимых в резервуарах определяют и характеристики оборудования для хранения [109]. Классификация резервуаров для хранения нефтепродуктов может проводиться по различным критериям, таким как основной конструкционный материал, конструкция крыши и т.д. Наиболее общие

классификации, которые отражают основные конструкционные отличия этих сооружений, приведены далее.

По расположению на местности согласно [93, 16, 29, 30] существуют следующие типы резервуаров: наземные; подземные; полуподземные; подводные (Рисунок 1.3).

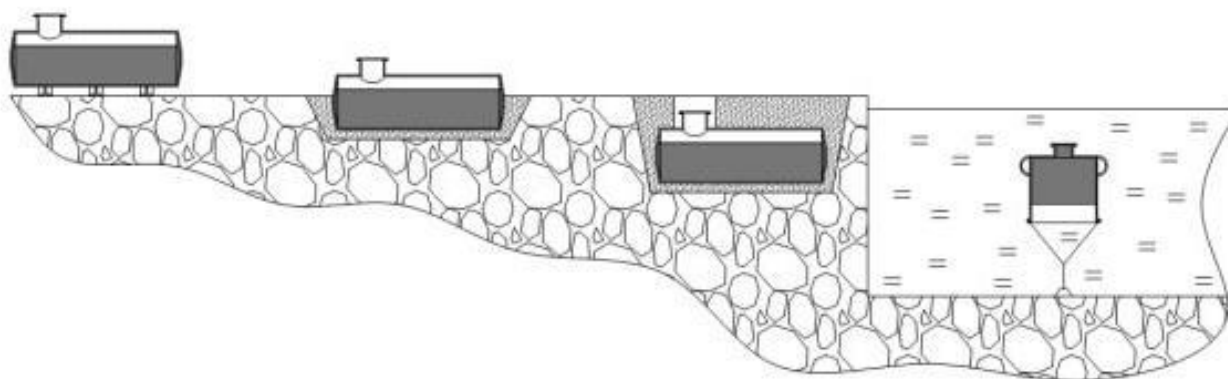


Рисунок 1.3 - Расположение резервуаров на местности

По виду конструкционного материала, из которого изготавливают резервуар, они классифицируются следующим образом:

- железобетонные;
- стальные;
- резиноканевые или пластиковые;
- стихийно организованные в природных условиях.

Материал резервуара зачастую определяет и его конструктивное исполнение, вследствие этого существуют следующие типы:

- каркасные, что характерно для стальных и железобетонных резервуаров);
- мягкие (резиноканевые и полимерные).

По геометрической конфигурации корпуса сооружения для хранения нефти делятся на:

- цилиндрические;
- сферообразные;
- каплевидные, (рисунок 1.4).

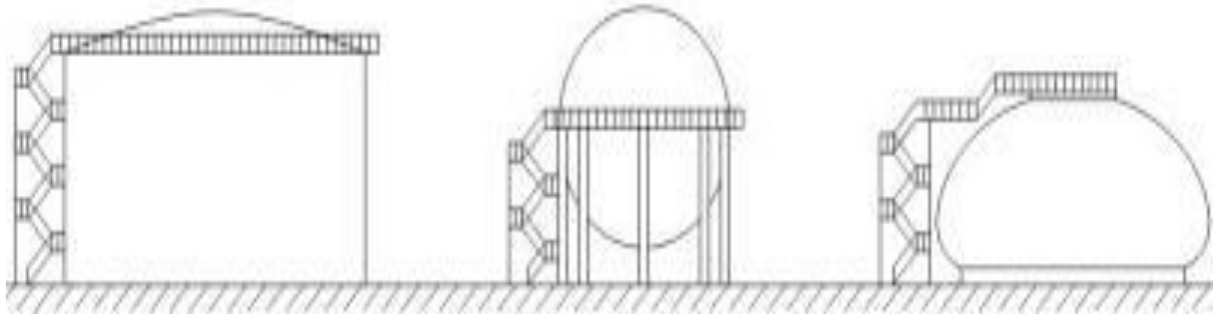
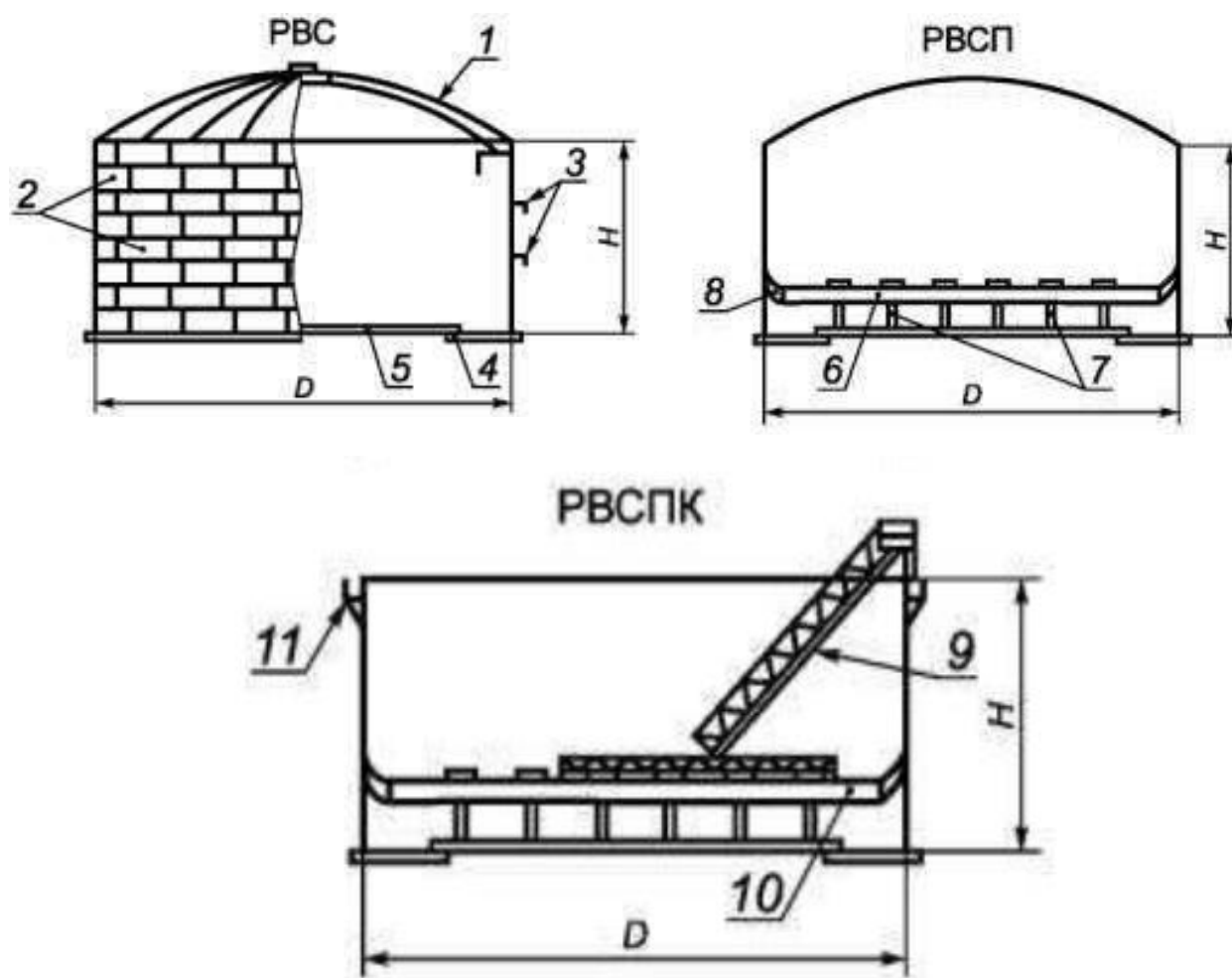


Рисунок 1.4 - Виды резервуаров по геометрической конфигурации

Особое значение для анализа пожарной опасности РВС имеет их классификация по способу устройства крыши, такая классификация в соответствии с [31] предусматривает:

- РВС – резервуар вертикальный со стационарной крышей без понтона;
- РВСП – резервуар вертикальный со стационарной крышей с понтоном;
- РВСПК – резервуар вертикальный с плавающей крышей (рисунок 1.5).



- 1 - каркас крыши; 2 - пояса стенки; 3 - промежуточные кольца жесткости;
 4 - кольцо окраек; 5 - центральная часть дна; 6 - понтон; 7 - опорные стойки;
 8 - уплотняющий затвор; 9 - катушечная лестница; 10 - плавающая крыша;
 11 - верхнее кольцо жесткости (площадка обслуживания).

Рисунок 1.5 - Классификация резервуаров по способу устройства крыши

В зависимости от объема и места расположения при проектировании резервуаров их подразделяют на четыре класса:

- первый класс представляют резервуары объемом превышающим 50000 м^3 ;
- второй класс объемом от 20000 м^3 до 50000 м^3 включительно, а также резервуары объемом от 10000 м^3 до 50000 м^3 включительно, расположенные непосредственно по берегам рек, крупных водоемов и в черте городской застройки;
- третий класс резервуары объемом от 1000 м^3 и менее 20000 м^3 ;

- четвертый класс резервуары объемом менее 1000 м³.

Кагиров Р.Ф. в работе [42] утверждает, что преобладающее большинство наземных РВС представляют собой вертикальные цилиндрические резервуары со стационарной крышей без понтона.

Простая конструкция обеспечивает экономически выгодные, многофункциональные опции хранения в соответствии с областью применения. Однако серьезнейшим недостатком РВС является отсутствие какой-либо технической возможности минимизации или сокращения потерь нефтепродуктов от испарения и образования взрывоопасной концентрации (далее – ВОК) как вблизи резервуара, так и в его рабочем объеме.

Нормальный режим эксплуатации РВС подразумевает дооснащение их дополнительным оборудованием технологического плана, к которому относится дыхательная и защитная аппаратура. Существует два типа «дыхания» РВС – малое и большое. Малое связано с изменением температуры окружающей среды в течение суток и, как следствие, поочередным испарением и конденсацией паров, что соответственно приводит к увеличению и уменьшению давления в объеме РВС. «Большое дыхание» связано с проведением сливо-наливных работ. К системе безопасности относят различные люки для доступа обслуживающего персонала и снятия замеров [113].

Также дополнительно могут устанавливаться приборы для измерения уровня продукта, датчики температуры, пробоотборные устройства, молниезащита и защита от статического электричества, а также препятствующие отложению нефтепродуктов устройства. При хранении нефтепродуктов, имеющих повышенную вязкость, резервуары оборудуются обогревателями. Снаружи резервуар может быть дополнительно покрыт слоем диэлектрика, защищающего корпус от воздействий щелочного и кислотного характера [30].

На крупных местах хранения резервуары объединяют в резервуарные парки. Резервуарный парк представляет собой группу резервуаров, предназначенных для хранения нефти и нефтепродуктов и размещенных на территории, ограниченной по периметру обвалованием или ограждающей стенкой [54].

1.3 Виды коррозии технологического оборудования для хранения нефти

В учебном пособии [111] Шлугер М.А. и соавторы утверждают, что причиной корродирования металлов является низкая термодинамическая устойчивость к воздействию среды. Мерой термодинамической неустойчивости служит изменение энергии Гиббса (ΔG), наблюдаемое при взаимодействии металла с веществами окружающей среды. В издании [91] под общей редакцией Семеновой И.В. говорится, что с точки зрения термодинамики любой коррозионный процесс возможен лишь при отрицательной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

Очевидно, что коррозия происходит на границе раздела фаз в результате взаимодействия твердого вещества с агрессивной средой, являющейся газом или жидкостью. Таким процессам присуща стадийность. Первая стадия заключается в доставке вещества к границе раздела фаз. После чего происходит некоторое взаимодействие вещества с металлом, стоит отметить, что коррозии подвержены не только металлы. Завершающий этап, как правило, характеризуется отводом нового соединения из зоны реакции, то есть с границы раздела фаз. Наличие последней стадии необязательно, в ряде случаев она может отсутствовать.

Скорость протекания указанных стадий отличается, ключевой особенностью является тот факт, что скорость всего процесса определяется скоростью протекания самой медленной фазы, которую называют лимитирующей.

Из пособия [65] известно, стойкость металлов к воздействию коррозионных сред можно оценивать по целому ряду показателей, например:

– по уменьшению или увеличению массы (Δm) металла, отнесенной к единице площади поверхности (S) и единице времени (t). Так называемый гравиметрический показатель коррозии является самым часто применяемым при сплошном или равномерном виде коррозионных изменений металла.

$$K_{\text{масс}} = \Delta m / St \quad (1.1)$$

– по уменьшению или увеличению площади поперечного сечения образца за единицу времени (мм/год):

$$\Pi = K_{\text{масс}} 8760/1000\rho \quad (1.2)$$

где ρ - плотность металла (г/см³);

8760 – количество часов в году.

Логично предположить, что глубинными показателями коррозии целесообразно оперировать при локальной коррозии металлов, однако представленная формула, выведенная эмпирическими методами, включает в себя и массовый показатель коррозии (что предусматривает проведение гравиметрических исследований). Кроме того, в результате коррозионных процессов плотность образующихся продуктов реакции может отличаться, что отразится и на их толщине.

Коррозионную стойкость характеризуют количественными показателями, выбор которых определяется видом коррозии и эксплуатационными требованиями. Для количественной и качественной оценки коррозионной стойкости металлов установлена десятибалльная шкала коррозионной стойкости (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 - Шкала коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости	Скорость коррозии (мм/год)	Балл	Группа стойкости	Скорость коррозии (мм/год)	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1	Пониженно стойкие	0,01 – 0,5	6
				0,5 – 1,0	7
Весьма стойкие	0,001 – 0,005	2	Малостойкие	1,0 – 5,0	8
	0,005 – 0,01	3		5,0 – 10,0	9
Стойкие	0,01 – 0,05	4	Нестойкие	10,0	10
	0,05 – 0,1	5			

Перелыгин Ю.П и другие в издании [78] справедливо отмечают, что количественно оценить скорость коррозии так или иначе можно путем фиксации изменений практически любого свойства металла, в том числе и изменение механических характеристик таких как предел прочности на разрыв, растрескивание при изгибе, и пр.

Именитые ученые, ведущие свои исследования в области коррозии и защиты от ее негативного воздействия [91, 65], подразделяют коррозионные процессы на следующие виды [91, 65]:

- по механизму взаимодействия металла со средой;
- по виду разрушений;
- по виду среды.

По механизму взаимодействия металла с агрессивной средой коррозия делится на две группы: химическую и электрохимическую.

По мнению Карницкой А.Н. химическая коррозия металлов является результатом протекания химических реакций, в которых после разрушения металлической связи атомы металла и атомы, входящие в состав окислителей, образуют новую химическую связь [45]. При этом между отдельными участками металлической поверхности не возникает электрический ток. То есть химическая коррозия протекает в средах, неспособных проводить электрический ток, а значит в газовых средах и жидкостях, которые не являются электролитами.

Внутри большой группы химической коррозии металлов выделяют газовую и жидкостную коррозию. Газовая коррозия представляет собой результат взаимодействия агрессивных газовых сред с металлами при повышенных температурах, а также при отсутствии конденсации воды на границе раздела фаз. В случаях если реагирующий со средой металл активный такая коррозия приводит к полному его уничтожению, если же металл склонен к образованию защитной пленки (алюминий, цинк, хром) и на поверхности образуется защитный слой, то такой металл можно отнести к группе коррозионностойких.

Жидкостная коррозия протекает в не электролитах, к которым можно отнести нефть и продукты ее переработки. Золотов В.В. и Аветов А.А. в своем

исследовании указывают, что жидкостная коррозия при наличии в среде воды, даже в минимальных количествах, может приобрести электрохимический характер [39].

При химической коррозии скорость разрушения металла определяется скоростью химической реакции что в конечном счете связано со скоростью проникновения окислителя через оксидную пленку. Защитные свойства оксидных пленок определяются их сплошностью.

Как известно, сплошность оксидных пленок определяется по величине фактора Пиллинга-Бэдвордса: $\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}}$. То есть по отношению объема оксида (другого соединения), образовавшегося в ходе реакции к объему металла затраченного в процессе реакции на образование этого соединения [56]:

$$\alpha = \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{ме}}} = \frac{M_{\text{ок}}\rho_{\text{ме}}}{nA_{\text{ме}}\rho_{\text{ок}}} \quad (1.3)$$

где: $V_{\text{ок}}$ – объем полученного соединения;

$V_{\text{ме}}$ – затраченный объем металла;

$M_{\text{ок}}$ – молярная масса соединения;

$\rho_{\text{ме}}$ – плотность;

n – число атомов;

$A_{\text{ме}}$ – атомная масса;

$\rho_{\text{ок}}$ – плотность соединения.

Пленки, для которых фактор Пиллинга-Бэдвордса меньше единицы не являются сплошными, следовательно, окислитель легко проникает через них к границе зоны реакции с металлом. Таким образом, пленки не образуют естественного защитного покрытия от коррозии и требуют дополнительной защиты. Они образуются при окислении кислородом щелочных и щелочно-земельных металлов (исключая бериллий).

Оксидные пленки, у которых для которых фактор Пиллинга-Бэдвордса находится в диапазоне от 1 до 2,5 являются сплошными, то есть предотвращают

коррозию.

При значениях фактора Пиллинга-Бэдвордса более 2,5 условие сплошности вновь перестает соблюдаться, вследствие чего такие пленки не защищают металл от разрушения [63, 129].

Значения фактора Пиллинга-Бэдвордса для металлов и их оксидов приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - значения фактора Пиллинга-Бэдвордса

Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	A
Al	Al ₂ O ₃	1,28	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Ba	BaO	0,73	Cu	Cu ₂ O	1,67
Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,65
Cd	CdO	1,21	Cr	Cr ₂ O ₃	2,07
K	K ₂ O	0,45	Zn	ZnO	1,55
Li	Li ₂ O	0,59	Zr	ZrO ₂	1,60
Mg	MgO	0,79	Cu	CuO	1,74
Na	Na ₂ O	0,55	Ag	Ag ₂ O	1,58
Ni	NiO	1,52	Ti	Ti ₂ O ₃	1,76
Pb	PbO	1,15	W	WO ₃	3,55
Sn	SnO ₂	1,33	Be	BeO	1,67
Sr	SrO	0,66			

В отличие от химической коррозии электрохимическая коррозия металлов приводит к их разрушению в среде электролитов, что соответственно сопровождается появлением тока внутри реакционной системы.

В результате электрохимической коррозии атом металла удаляется из кристаллической решетки в результате анодного процесса, когда металл в виде ионов переходит в раствор, и катодного, когда образовавшиеся при анодном процессе электроны связываются деполяризатором.

Процесс отведения электронов называется деполяризацией, а вещества, способствующие этому процессу деполяризаторами [99].

Наибольшее распространение имеет коррозия металлов с водородной и кислородной деполяризацией.

О.В. Ярославцева отмечает, что водородная деполяризация осуществляется

на катоде при электрохимической коррозии в кислой среде по нижеприведенным реакциям (1.4, 1.5) [49]:



При электрохимической коррозии, в отличие от водородной деполяризации кислородная протекает на катоде в нейтральной среде по реакциям (1.6, 1.7):



Величинами стандартных электродных потенциалов металлов определяется одна из четырех групп этих металлов по их отношению к электрохимической коррозии

Первую группу представляют активные металлы, отличающиеся высокой термодинамической нестабильностью. Это все металлы, находящиеся щелочными металлами и кадмием ($E^0 = -0,4$ В). Коррозия этих металлов может протекать даже в нейтральных средах, в которых отсутствуют кислород или другие окислители.

Ко второй группе относятся металлы средней активности. Они расположены в электрохимическом ряду напряжений между кадмием и водородом ($E^0 = 0,0$ В). Не корродируют в нейтральных средах в отсутствие кислорода, однако могут разрушаться в кислых средах.

Третью группу представляют малоактивные металлы, характеризующиеся промежуточной термодинамической стабильностью. Представители группы находятся между водородом и родием ($E^0 = +0,8$ В). Устойчивы к коррозии в нейтральных и кислых средах, при условии отсутствия кислорода.

Благородные металлы входят в четвертую группу, характеризуются

высокой термодинамической стабильностью. К таким металлам относятся золото, палладий и платина. Подвержены коррозии исключительно при наличии сильных окислителей в кислых средах [75].

Виды электрохимической коррозии в зависимости от характера среды подразделяются на коррозию в растворах электролитов атмосферную коррозию. Последняя является самым распространенным видом.

Из уравнений (1.8, 1.9), представленных в работе [12] известно, что при взаимодействии стали обыкновенного качества с окружающей средой, некоторые участки выступают в роли анода, в них протекают окислительные процессы. Другие участки являются катодом, в них, напротив, происходят восстановительные процессы:



Анодом будет служить та часть поверхности, где ограничен доступ окислителя (рисунок 1.6).

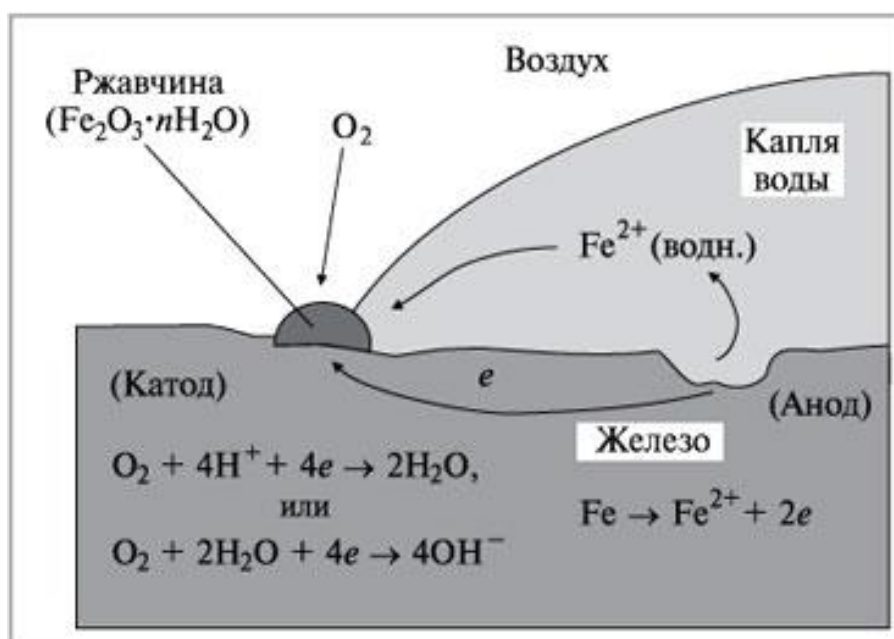


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение процесса протекания коррозии на поверхности железа

По виду среды, в которой протекают коррозионные процессы, различают коррозию в жидкостях (не являющихся электролитами), газовую, морскую, почвенную и атмосферную, а также другие виды.

Самый распространенный вид коррозии (атмосферная) может протекать при нормальных температурах окружающей среды во влажном воздухе. Скорость такой коррозии напрямую зависит от влажности воздуха и содержания в нем различных газов. Кроме того значимую роль играет наличие на поверхности металла неровностей, пор, микро и макро трещин, способствующих конденсации влаги. Вопреки некоторым заблуждениям ржавчиной может называться исключительно продукт атмосферной коррозии железа, входящей в состав сталей.

Почвенная коррозия разрушает подземные коммуникации, такие как трубопроводы, заглубленные строительные конструкции, оболочки токоведущих элементов и т.д. Металл в процессе почвенной коррозии взаимодействует с водой грунта, в котором также имеется и кислород воздуха, то есть окислитель. Наиболее активно коррозионные процессы протекают при неравномерной аэрации. То есть в тех случаях, когда металл расположен в растворе, но количество окислителя, подходящее к различным частям изделия неодинаков. В такой ситуации восстановление окислителя протекает на более насыщенных кислородом участках, а окисление металла, напротив, в менее аэрируемой зоне поверхности. Локализация процесса приводит к образованию местных (локальных) очагов коррозии [17].

Еще одним видом электрохимической коррозии является морская коррозия. Соленая морская вода достаточно сильный электролит с показателем кислотности в диапазоне от 7,2 до 8,6, а также высоким содержанием растворенного окислителя (около 8 мг/л кислорода). В морской воде имеются и другие примеси, такие как: соли кальция, калия, магния, сульфаты натрия, хлориды и др. Наличие в морской воде растворенных ионов-активаторов хлора, наделяет ее депассивирующими свойствами по отношению к металлической поверхности. В этих условиях разрушаются пассивные защитные пленки металла, а новые не образуются. Морской коррозии, в той или иной степени, подвержены все

стальные изделия, контактирующие с морской водой, которая в свою очередь является весьма агрессивной средой. К таким элементам относятся днища судов, металлические конструкции опор мостов, трубопроводы и конструкции расположенные в морских портах [11].

Очевидно, что газовая коррозия протекает в газовой среде, однако содержание влаги в этой среде, как правило, не превышает 0,1 %. Также газовая коррозия протекает при высоких температурах.

В химической и нефтеперерабатывающей промышленности газовая коррозия наиболее распространена, например, при синтезе аммиака, процессах получения спиртов или крекинга нефти [129].

Биологическая коррозия протекает в результате жизнедеятельности микроорганизмов [96].

Контактная коррозия происходит в результате разности стационарных потенциалов металлов в данном электролите при их контакте.

Радиационная коррозия происходит в результате воздействия радиации [14].

Коррозия под напряжением это смешанный вид коррозии, которая возникает при одновременном воздействии агрессивной среды и напряжений механического характера. При растяжении может происходить постепенное растрескивание металла вплоть до полного разрушения в зоне поперечного сечения. Несомненно, такой вид коррозии чрезвычайно опасен для несущих конструкций находящихся под механической нагрузкой. Часто стальные изделия находятся под динамической нагрузкой с изменяющимся вектором. В этом случае в условиях агрессивной среды возникает коррозионная усталость изделия. В конечном итоге, даже при отсутствии видимых повреждений происходит снижение предела прочности конструкции. [55].

Коррозионная кавитация также имеет смешанную природу, обусловлена коррозионным повреждением при наличии ударных нагрузках среды. [14].

Фреттинг-коррозия вызвана вибрацией и воздействием коррозионной среды. Нивелировать негативные проявления фреттинг-коррозии возможно рациональным подбором материала, а также снижением коэффициента трения за

счет применения смазок и защитных покрытий [103].

По характеру разрушения металлов вследствие протекания коррозии наиболее часто встречаются следующие виды (рисунок 1.7) [57]:

1. Равномерная;
2. Неравномерная;
3. Избирательная;
4. Местная пятнами;
5. Язвенная;
6. Точечная;
7. Межкристаллитная
8. Растрескивающая;
9. Подповерхностная.

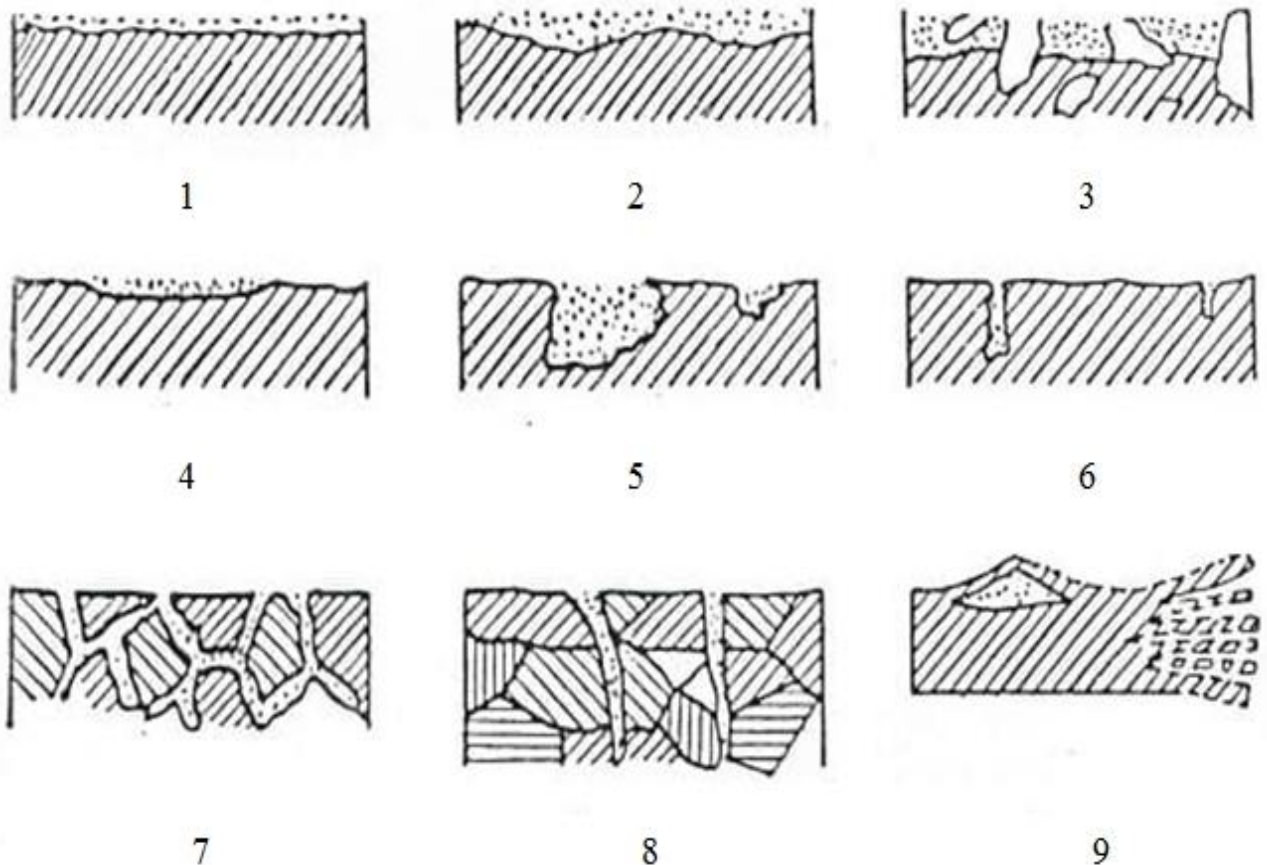


Рисунок 1.7 - Основные виды коррозионных разрушений

Сероводород (H_2S) представляет собой агрессивный газ, который провоцирует кислотную коррозию. В этом случае ее называют сероводородной. При растворении в воде H_2S образует кислоту, вызывающую точечную коррозию при контакте с металлом в присутствии окислителя.

Характерной особенностью сероводорода является его высокая реакционная способность. Этот газ взаимодействует практически с любым металлом. Важно отметить, что продукты реакции сероводорода с железом образуют различные соединения, которые могут выступать, как защитная сплошная пленка, так и агрессивные сульфиды, являющиеся по отношению к железу катодом и образующие с ним гальваническую пару. Такая ситуация зачастую приводит к интенсификации реакции, которая в конечном счете приводит к разрушению металла. Разность потенциалов гальванической пары серосодержащих соединений и железа может достигать 0,6В, но как правило лежит в диапазоне от 0,2 до 0,4 В [107]. Склонность некоторых продуктов, образующихся в ходе химической реакции сероводорода и железа, к появлению гальванических пар приводит к быстрому разрушению стали. Особенно остро такая проблема стоит в нефтяной отрасли, где технологический отказ емкостного оборудования и трубопровода приводит к значительным материальным и экологическим последствиям [108].

Поиск путей решения проблем, вызванных протеканием сероводородной коррозии стали, несмотря на сложность и большое количество неудачных попыток в настоящее время актуален [108, 8, 81]. Об этом свидетельствует количество публикаций на эту тему, которое с каждым годом увеличивается.

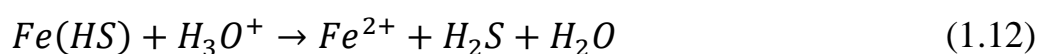
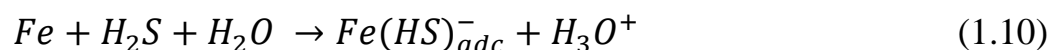
Несмотря на появление новых, более эффективных ингибиторов кислотной коррозии, технологическое оборудование быстро выходит из строя. Даже применения в качестве конструкционного материала нержавеющей стали специальных марок не помогает с достаточной долей эффективности исключить последствия коррозии.

Из исследования [58], проведенного Лыковым Е.А. и Минаевой А.А. известно, что даже выделенную из сероводорода элементарную серу

транспортировать можно в течение короткого срока. Это связано с преждевременным разрушением металла в результате воздействия на него сероводорода растворенного в сере. В этом случае образуются полисульфаны (HS_nH), представляющие собой еще более активные серосодержащие соединения, чем сероводород

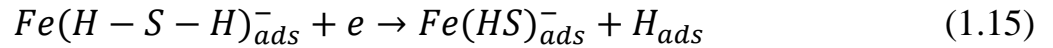
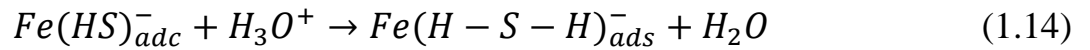
Сероводород, контактируя с некоторыми непредельным веществами, образует меркаптаны, являющиеся опасными химическими ядами. Меркаптаны ухудшают свойства катализаторов, влияя на их термостабильность. При этом ускоряют процессы образования различных смол, выпадения осадков в виде отложений шлаков и шлама. В конечном счете, эти процессы, вызванные образованием меркаптанов, пассивируют катализаторы и усиливают коррозионную активность материала технологических аппаратов [33].

Исходя из уравнений реакций (1.10 – 1.12), приведенных в источниках [102, 115], H_2S интенсифицирует реакцию ионизации железа:



Образующийся комплекс соединений разлагается и вновь восстанавливается до сероводорода. При образовании $(FeS)_{adc}$ прочная связь атомов железа с серой приводит к ослаблению связи между атомами железа, что облегчает их ионизацию. К этому же приводит снижение приэлектродной концентрации ионов двухвалентного железа при взаимодействии с сульфидами. При этом происходит увеличение скорости анодного процесса коррозии.

Механизм действия H_2S на катодную реакцию имеет вид [102]:



Кроме этого сероводород увеличивает скорость протекания процесса проникновения водорода в сталь. Из источника [89] известно, что в процессе коррозии в кислых средах максимальная доля проникающих в сталь молекул водорода составляет 4% от его общего количества, то в растворах содержащих сероводород эта доля увеличивается до 40%.

Наличие в газе кислорода сильно увеличивает скорость протекания процессов коррозии. Как правило, кислород попадает в газ через газосборные вакуумные линии, или вакуумные газосборные аппараты, имеющие неплотности. Эмпирическим методом определено, что наиболее коррозионным является газ, с соотношением O_2 к H_2S равным 114:1. Такую пропорцию принято считать критической.

Наличие одной влаги в газе влечет коррозию металла, одновременное же присутствие H_2S , O_2 и H_2O является наиболее неблагоприятным с точки зрения коррозии [44, 117].

Повышения давления при наличии указанных примесей приводит к резкому росту коррозионного воздействия на металл. Анализ некоторых научных публикаций показал, что скорость сероводородной коррозии стальных конструкций прямо пропорциональна давлению газа, воздействующий на участок [86]. Кроме того, замечено, что при давлении, не превышающем 20 атм. и необходимой влажности, достаточно даже следовых количеств H_2S в диапазоне от 0,002–0,0002% об., для того, чтобы спровоцировать коррозионные повреждения стали и снизить срок службы технологического оборудования с 15–20 лет до 5.

Из литературных источников [10, 118, 119] известно, что сероводород, присутствующий в виде примеси, значительно сокращается срок эксплуатации

технологического оборудования для хранения, транспортировки и переработки нефти. Особенно ощутимому коррозионному воздействию подвергаются горизонтальные участки нефтепровода, а также арматура (задвижки, заслонки, счетчики, компрессоры, насосы и холодильники) [10, 118, 119].

Большая часть сероводорода взаимодействует с железом и откладывается в виде продуктов реакции. Анализ коррозионных отложений показывает наличие в них большого процента сернистого железа и элементарной серы, причем отложения отличаются пиррофорностью и высокой химической активностью [8, 120].

Коррозия подземных нефтепроводов при перекачке сырой нефти всегда была острой проблемой в нефтяном комплексе. На сегодняшний день для малых месторождений и скважин на этапе опытной эксплуатации есть оригинальное решение – применение наземных сборно-разборных оцинкованных трубопроводов (МСРТ) [35]. Этот вид трубопроводов исключает плохое качество сварки стыков, так как сварка в полевых условиях не проводится. Качество сварных швов проверяется еще до того, как трубопровод доставят на месторождение. Специальное цинковое покрытие защищает трубопровод от коррозии, а окружающую среду от разливов нефти.

1.4. Пиррофорные отложения в резервуарах: причины образования, состав, опасность самовоспламенения

Известно, что органические серные примеси в сырой нефти состоят из неактивных и активных серосодержащих соединений. Активные соединения, включая элементарную серу, сероводород, низкомолекулярные тиоспирты, могут вступать в химические реакции с железом, входящим в состав стали из которой изготовлена основная масса технологического оборудования для хранения, транспортировки и переработки сырой нефти. Получаемые продукты реакции (сульфиды железа, такие как макиновит, грейгит и пирит, являются пиррофорными). Когда эти соединения подвергается окислению кислородом

воздуха, например, в процессе «малого» дыхания резервуара или в процессе сливноналивных работ для технического обслуживания резервуара, скорость самонагрева отложений увеличивается и превышает скоростью диффузии этой энергии [32,122].

Известно, что сероводород является высокотоксичным, коррозионноактивным, кроме того этот газ представляет пожарную опасность, так как обладает широким спектром воздействия на металлическое оборудование и трубопроводы в процессе добычи хранения и транспортировки нефти и газа [83]. Сероводород вызывает сильную коррозию железа и стали, в том числе легированной [127]. В ходе протекания коррозионных процессов сероводород и продукты его диссоциации в воде (ионы водорода и гидросульфида) способствуют процессу наводороживания стали и делают ее более хрупкой, что как было отмечено ранее, способствует преждевременному выходу технологического оборудования из строя.

Кроме того, данный газ является токсичным, и даже при малых концентрациях может привести к отравлению и даже гибели человека.

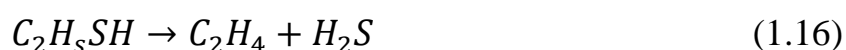
Анализ научной публикации Медведева А.Д., Щучкиной Н.В. и Борисовой Н.Ф. [64] показали что, для проявления интенсивной коррозии конструкционных марок стали не так опасен сам сероводород, как продукты его химического взаимодействия с железом (различные сульфиды). Несмотря на это ученые небезосновательно склонны полагать, что первопричиной всех негативных последствий все же является сероводород. В контакте с металлами сульфиды железа образуют гальванические пары, в которых металлы играют роль анода и быстро разрушаются на локальных участках даже в отсутствии первопричины – сероводорода [124].

Особенность этих сульфидов заключается в том, что они могут иметь различную химическую и структурную форму в зависимости от условий образования. На образование того или иного сульфида железа, получаемого в ходе коррозионного процесса влияет концентрация сероводорода, содержание в реакционной среде солей, температура, давление и др. Так, при высокой

температуре образуется преимущественно сульфид железа (II) – FeS. При температурах ниже 300°C образуется дисульфид железа FeS₂. В некоторых случаях может образовываться Fe₃S₄ [95,115].

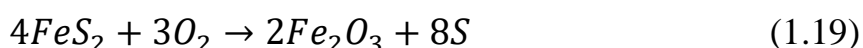
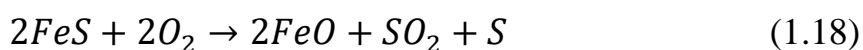
При незначительных концентрациях сероводорода наряду с указанными сульфидами образуется структура Fe₉S₈ (кансит). Чем выше концентрация H₂S в реакционной среде, тем выше доля кансита в осадке. Попытки некоторых исследований определить нижний предел концентрации H₂S, при котором не происходит образования продуктов коррозии, успехом не увенчались [116].

Некоторые ученые, посвятившие свои работы проблеме сероводородной коррозии технологического оборудования для хранения нефти, отмечают, что меркаптаны не менее опасны с точки зрения образования пиррофорных отложений [38,125]. Известно, что процесс формирования меркаптанов железа является автокаталитическим. В этом процессе сульфиды железа играют роль катализаторов химической реакции дегидросульфуривания. В результате химической реакции меркаптанов с железом появляются не только меркаптаны железа, но и сульфиды [128]. Механизм образования может быть представлен реакцией дегидросульфуривания с последующим химическим взаимодействием сероводорода с железом или его оксидами по известным [112, 13, 121] реакциям:



Приведенные выше подробности получения различных форм серосодержащих соединений необходимо для того, чтобы показать наиболее опасное для нефтяной промышленности свойство этих веществ – способность самонагреваться при окислении кислородом воздуха (пиррофорность) [123]. Пиррофорными являются вещества, химическая реакция которых с кислородом воздуха протекает с выделением тепла. При определенных условиях эти вещества в процессе экзотермической реакции самовозгораются.

Температура воспламенения указанных соединений, как правило, составляет 230 - 260°C. Приведенная температура сопоставима с температурой самовоспламенения серы [13, 126]. Сера из сульфидов железа при химической реакции появляется в ходе окислительного процесса по уравнениям (1.18, 1.19) [105,129]:



Пирофорная активность сульфидов и меркаптанов железа зависит, в первую очередь, от структурной формы сульфидов и характеризуется температурой их саморазогревания, скоростью реакции окисления и экзотермическим (тепловым) эффектом.

Пирофорная активность также зависит от степени дисперсности частиц сульфида и от наличия влаги в системе. Степень дисперсности влияет на площадь поверхности контакта металла с окислителем, что, в свою очередь, определяет скорость химической реакции. Чем больше степень дисперсности, тем больше площадь поверхности и, следовательно, выше скорость реакции. Влага играет роль катализатора в процессе окисления сульфидов железа. Она способствует быстрому и эффективному окислению сульфидов, что приводит к быстрому саморазогреванию и выделению большого количества тепла. Кроме того, на пирофорную активность влияет состав окружающей среды. Присутствие кислорода, углекислого газа и других веществ может ускорять или замедлять процесс окисления сульфидов.

Из работы Ю.А. Бейлина и соавторов [48] известно, скорость окисления пирофорных отложений в большей степени зависит от условий взаимодействия с воздухом.

Окисление пирофорных соединений зависит не только от их структуры, но и от контакта с нефтью и нефтепродуктами, которые, как известно, могут

самостоятельно нагреваться при взаимодействии с кислородом. В отсутствие дополнительной горючей нагрузки пирофорные сульфиды железа горят, образуя плотное пламя синего цвета [66].

Образование активных сульфидов железа на металлической поверхности может произойти за очень короткий период времени при воздействии сероводорода на железо или его окислы во время коррозионно-химического процесса. Некоторые исследователи в работах [10, 13, 48] указывают, что на кинетику химической реакции горения ключевое влияние оказывает толщина пирофорных отложений, пористость и теплопроводность. Критическая ситуация возникает при толщине отложений, превышающей 2 мм. При меньшей толщине тепло от реакции не успевает аккумулироваться и рассеивается, не достигая температур самовоспламенения соседствующих веществ (в первую очередь серы). При толщине около 4-5 мм экзотермическая реакция уже способна разогреть сульфид при этом образуется элементарная сера, которая впоследствии самовоспламеняется и приводит к возникновению горения углеводородов.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что температура окружающей среды практически не влияет на возможность самовозгорания сульфидов железа. Высокая влажность паро-газо-воздушной среды несколько снижает пирофорную активность сульфидов железа.

При наличии тонкого слоя пирофорных отложений на поверхности оборудования их окисление происходит без явных визуальных признаков (в виде тления). Это затрудняет контроль источников зажигания подобного рода и представляет серьезную угрозу с точки зрения пожарной опасности. [52].

Из диссертационного исследования Мухаметшина М.М. [74] известно, пирофорные отложения, как правило, образуются на обсадных колоннах скважин, на поверхности насосно-компрессорных трубопроводов, запорной арматуре, контрольно-измерительных приборах и другом технологическом оборудовании.

Особую пожарную опасность представляют технологические емкости и крупногабаритные резервуары. Стоит отметить, что отложения, образующиеся на днище и средних поясах резервуаров, менее опасны по причине постоянного

контакта с донной влагой. [100]. Максимальную опасность несут пирофоры, на внутренней поверхности крыши и верхних поясах резервуаров. Это обусловлено циклическим поступлением в эту зону воздуха через дыхательную арматуру при суточных колебаниях температур, а также при проведении сливноналивных работ [79].

В настоящее время существует ряд сложностей, связанных со сбором и обобщением статистических данных о пожарах на объектах нефтяной промышленности и причинах их возникновения. Однако анализ ряда научных публикаций показал, что около 13 % всех пожаров на объектах хранения нефти происходит по причине самовозгорания пирофорных отложений (рисунок 1.8).



Рисунок 1.8 – Распределение причин пожаров на объектах нефтегазовой отрасли по виду источника зажигания

Основываясь на сведениях, приведенных в источнике [43] приведем примеры пожаров произошедших вследствие образования пирофорных отложений. Так в 1985 году в Самаре на территории современного предприятия НК «Роснефть» произошел взрыв газовоздушной среды в одном из резервуаров с последующим установлением пламенного горения на большой площади. В результате пожара весь резервуарный парк был полностью уничтожен.

Непосредственной технической причиной пожара послужило возникновение горения под воздействием источника зажигания в виде пирофорных серосодержащих веществ.

В том же году похожий случай по аналогичной причине произошел в Оренбургской области.

В апреле 1994 года в Башкортостане после опорожнения РВС-5000 произошел взрыв, вследствие чего произошло разрушение рядом стоящего РВС с последующим розливом нефти. Причина пожара – самовоспламенение пирофорных отложений.

Не смотря на то, что подобные пожары происходят не так часто, ущерб от них колоссален. К сожалению, этот ущерб измеряется не только в денежном эквиваленте, но и в человеческих жизнях.

Актуальность темы исследования подтверждается и ростом количества научных публикаций на тему борьбы с сероводородной коррозией и пирофорными отложениями (рисунок 1.9)

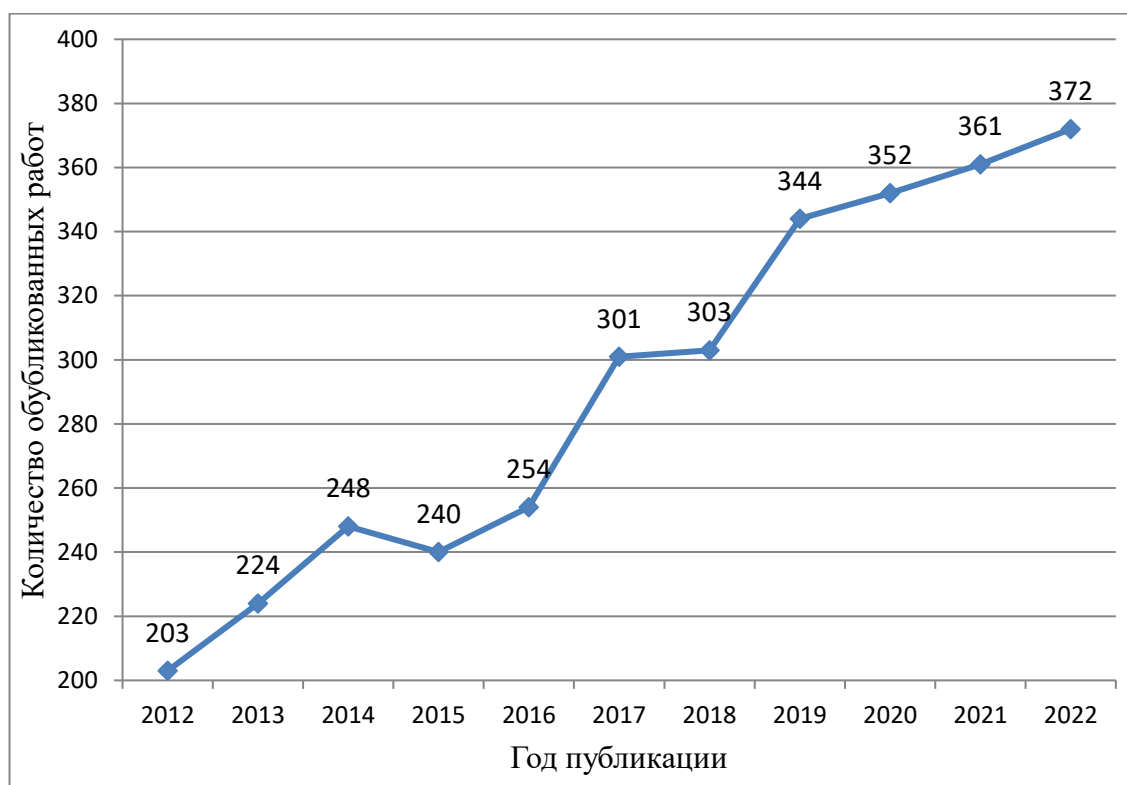


Рисунок 1.9 – Количество научных публикаций на тему борьбы с сероводородной коррозией

Таким образом, проблема возникновения пожаров, происходящих по причине образования пиррофорных отложений, осуществление контроля их толщины, а также своевременное очистка РВС является актуальной для нефтегазовой отрасли промышленности. Анतिकоррозионная обработка внутренних поверхностей резервуаров является не только обязательным, но действенным способом предотвращения образования пиррофорных отложений и последующих пожаров, происходящих по этой причине. Существующие способы защиты РВС от пиррофорных отложений будут рассмотрены далее.

1.5 Способы защиты резервуаров от сероводородной коррозии и образования пиррофорных отложений

В нефтяной промышленности крайне важно обеспечить непрерывность работы систем добычи, обработки, транспортировки, хранения, переработки и реализации сырья для поддержки бесперебойного функционирования технологической инфраструктуры предприятия.

При строительстве и эксплуатации объектов в рамках нефтяного комплекса возникают проблемы, связанные с устранением химического и физико-химического воздействия окружающей среды на металлические конструкции. В связи с этим, ключевым элементом в обеспечении защиты от коррозии является тщательная подготовка и проработка конструктивных решений, а также методов антикоррозионной защиты, уже на этапе проектирования.

Несколькими годами ранее, нормы, регулирующие работы по антикоррозионной защите РВС, были приведены в СНиП 2.03.11-85 и СНиП 3.04.03-85 [97, 98]. Однако, из-за отсутствия подробной информации о технологии выполнения антикоррозионных работ, многие нефтяные компании разработали собственные корпоративные руководства, например, РД 413160-01-01297858 в ОАО "АК "Транснефть" [87]. Именно подобные документы используются в качестве основы для разработки противокоррозионных мероприятий во многих проектных институтах.

Для обеспечения безопасной эксплуатации объектов нефтяной промышленности, обладающих огнеопасными, взрывоопасными и пожароопасными характеристиками, необходимо строгое соблюдение строительных стандартов и норм на этапах проектирования и строительства. Большая часть оборудования эксплуатируется в естественных климатических условиях и контактирует с потенциально агрессивными средами, что оказывает воздействие на структурные конструктивные элементы. В газообразных и жидких средах происходят процессы коррозионного разрушения материалов.

Методы борьбы с коррозией могут включать изменение химического состава металла (легирование), уменьшение агрессивности окружающей среды (добавление ингибиторов), а также предотвращение контакта металла с агрессивной средой, которое может осуществляться двумя способами: созданием барьера и электрохимической защитой.

Барьерная защита стальных резервуаров заключается в предотвращении воздействия окружающей среды на металлоконструкции путем создания изоляционного покрытия. Это покрытие предотвращает коррозию и является наиболее доступным и простым в использовании методом.

Электрохимическая защита достигается путем изменения потенциала металла, что влияет на скорость коррозии, либо путем взаимодействия с более электроотрицательным металлом, который разрушается вместо основной конструкции (протекторная защита), либо посредством поляризации с использованием внешнего источника тока (катодная защита) [110].

Эффективные способы защиты стали от негативного воздействия сероводородной коррозии и образования пиррофорных отложений имеются и успешно применяются. К таким способам можно отнести использование в качестве конструкционного материала для изготовления резервуаров, коррозионностойких металлов. Важным недостатком указанного пути решения проблемы является его высокая стоимость.

Также изучена и доказана высокая эффективность применения в качестве способа борьбы с формированием пиррофорных отложений технология

гальванизации, то есть покрытия с помощью электролиза основного конструкционного материала резервуара другими, более коррозионностойкими веществами. Очевидно, указанный способ дешевле предыдущего, но его применение осложняется проблемой нанесения защитного слоя путем гальванизации на объекты, имеющие большие габаритные размеры.

В России, как способ защиты оборудования от формирования пиррофорных отложений, широко применим способ добавления в нефтепродукты ингибиторов коррозии. Этот способ менее эффективен, чем два вышеописанных. Кроме того, влечет за собой ряд сопутствующих негативных моментов, связанных, в большей степени, с необходимостью последующего извлечения этих ингибиторов из продукта перед его переработкой, реализацией и применением по назначению. Также в настоящее время не до конца изучено влияние этих веществ на качество конечного продукта, получаемого в процессе переработки нефти.

Приведенные выше способы достаточно эффективны, однако не лишены и недостатков. В свою очередь композитные защитные покрытия на сегодняшний день обладают меньшей эффективностью, но более выгодны с экономической точки зрения и просты в применении. Вероятно, именно эти два критерия являются определяющими при выборе способа защиты резервуаров от коррозии в отечественной нефтяной промышленности.

Несмотря на проведенные исследования в этой области и существующие меры борьбы с пиррофорными соединениями чрезвычайные ситуации на оборудовании для хранения нефти и нефтепродуктов по причине самовозгорания пиррофорных отложений продолжают происходить. Разработка способа защиты оборудования для хранения и транспортировки нефти и нефтепродуктов от образования пиррофорных отложений поможет исключить возможный источник зажигания и, тем самым, снизить риск возникновения чрезвычайной ситуации. Следовательно, важным условием обеспечения пожарной безопасности объектов нефтегазовой отрасли Российской Федерации является удешевление способов защиты резервуаров от сероводородной коррозии.

На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что одним из актуальных путей решения проблемы коррозионных повреждений резервуаров можно считать разработку принципиально новых композитных материалов, которые будут отличаться как эффективностью применения, так и экономически целесообразной ценой.

Стоит заметить, что исследования, направленные на разработку покрытий внутренней поверхности резервуаров для хранения нефтепродуктов, которые соответствовали бы соотношению цены и качества, успешно ведутся, как в зарубежных странах, так и в России [67].

В работах Азовцева А.Г. [6, 7, 5, 36, 4] предложено несколько составов композитных материалов, выполненных на основе акриловой эмульсии и полиуретановой смолы с добавлением диоксида титана и диоксида кремния. Наибольшее снижение скорости сероводородной коррозии наблюдалось при использовании композитного покрытия на основе 100 масс. ч. полиуретана и 1 масс. ч. диоксида титана.

Дальнейшее повышение эффективности композитных материалов, предназначенных для покрытия внутренних стенок резервуаров с целью предотвращения формирования пиррофорных отложений, возможно за счет ряда факторов: выбора основы композитного материала с большей адгезионной прочностью и стойкостью к агрессивным средам и применение более эффективного против образования пиррофорных отложений наполнителя.

Выводы по главе 1

В результате анализа литературных источников можно сделать следующие выводы:

- пожарную опасность объектов хранения нефти обуславливают пожароопасные характеристики хранимого сырья, и что пожарная безопасность предприятий может быть обеспечена только с учетом показателей пожарной

опасности, определяющих условия возникновения, развития и прекращения горения;

- преобладающее большинство наземных нефтехранилищ представляют собой вертикальные стальные резервуары, требующие тщательной противокоррозионной обработки с целью недопущения образования пиррофорных отложений;

- проблема защиты внутренней поверхности технологического оборудования для хранения нефти от образования пиррофорных отложений не теряет своей актуальности. Разработка новых композитных материалов, обладающих высокими эксплуатационными и защитными свойствами, является одним из рациональных решений для обеспечения пожарной безопасности объектов хранения нефти.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Объекты исследования

Известно, что процесс хранения, переработки и транспортировки нефти и нефтепродуктов сопровождается сильной коррозией технологического оборудования, что обусловлено образованием агрессивных сред при испарении продукта и улетучиванием из него прочих сопутствующих веществ. В работах [6, 7], отмечается, что острее всего такая проблема характерна для резервуаров, предназначенных для хранения нефрасов и мазутов. Особенность этих нефтепродуктов заключается в крайне высоком содержании серосодержащих продуктов. Однако следует отметить, что сырая нефть по объему ее эксплуатации и транспортировки многократно превосходит эти нефтепродукты. При этом в отдельных ее сортах содержание, например, сероводорода в паровоздушном пространстве резервуаров для хранения может достигать и больших значений [92].

Для проведения исследований была использована нефть, отобранная из трубопровода сырой нефти (АО «Танеко») с содержанием сероводорода в газообразной фазе 15 000 мг/кг, концентрацию сероводорода в паровоздушном пространстве искусственно увеличивали до 2 об. %.

Сероводород (сернистый водород, сульфид водорода) – очень активное серосодержащее соединение. В нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным неприятным запахом. Растворимость H_2S в углеводородной фазе выше, чем в водной, коэффициент распределения H_2S между фазами зависит, в первую очередь, от состава углеводородной фазы. Обладает высокой коррозионной активностью [41].

Резервуары вертикальные стальные отличаются друг от друга по объему, в зависимости от которого изменяются и другие геометрические размеры [31]. Как правило, резервуары монтируют непосредственно на месте последующей эксплуатации путем сваривания стальных листов. В преобладающем большинстве

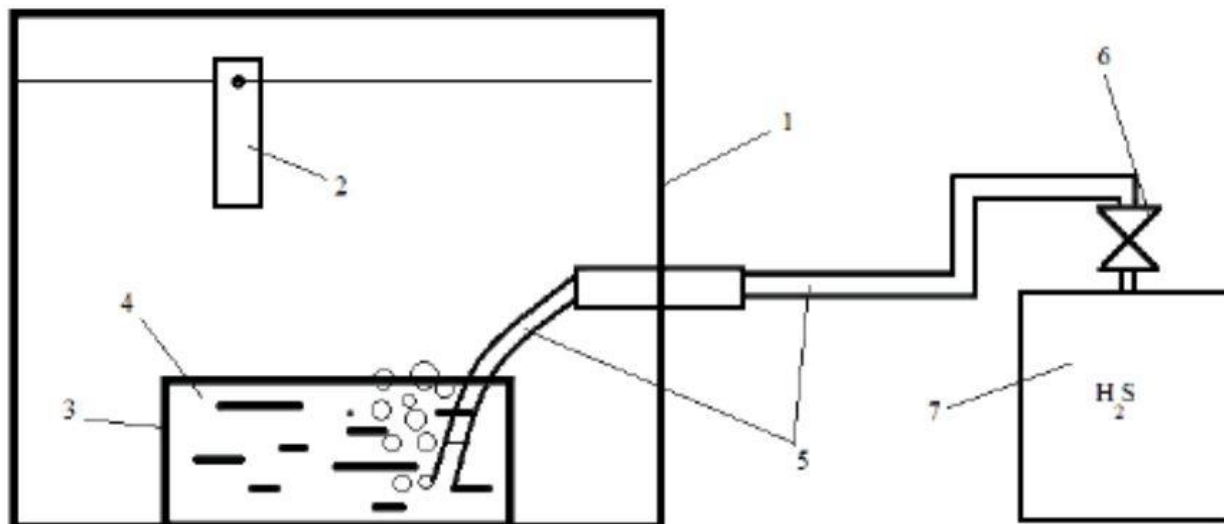
случаев для изготовления РВС применяют конструкционные углеродистые стали обыкновенного качества и общего назначения [60]. Исходя из этого, для имитации коррозионных процессов стенки РВС была выбрана сталь марки СтЗсп.

Сокращение «Ст» характерно для обозначения всех нелегированных углеродистых сталей обыкновенного качества, и по ним определяют, что материал относится именно к данному классу. После букв «Ст» в обозначении сталей данного типа указывается условный номер марки (от 0 до 6) в зависимости от содержания углерода. Цифра 3 соответствует содержанию элемента в диапазоне от 0,14 до 0,22%. Сокращение «сп» показывает, что по степени раскисления данная сталь относится к категории спокойных. Это значит, что из ее расплава химическим путем было удалено максимальное количество кислорода, и при затвердевании такой расплав не «кипит», то есть в нем не образуются пузырьки газа [23]. Таким образом, СтЗсп – нелегированная конструкционная углеродистая сталь обыкновенного качества, спокойная. Согласно [23], она должна иметь строго определенный химический состав: железо (Fe) – около 97%, углерод (C) – 0,14-0,22%, марганец (Mn) – 0,40-0,65%, кремний (Si) – 0,12-0,30%, никель (Ni) – до 0,3-0,40%, хром (Cr) – до 0,30- 0,35%, медь (Cu) – до 0,30 – 0,35%, сера (S) – до 0,05%, фосфор (P) – до 0,04%, мышьяк (As) – 0,08%, азот (N) – до 0,008%.

2.2 Моделирование среды в паровоздушном пространстве РВС

Из технической литературы известно, что скорость сероводородной коррозии стали в газовой и жидкой фазе значительно отличаются [51]. Наибольшим коррозионным повреждениям подвержены верхние пояса и крыши РВС, что обусловлено присутствием кислорода, углекислого газа, сероводорода, паров воды [106]. Поэтому для физического моделирования процессов коррозии в рамках данного исследования была выбрана газовая среда, то есть паровоздушное пространство РВС.

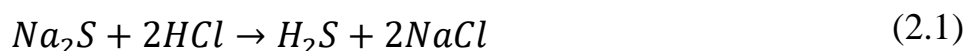
С целью моделирования агрессивных условий паровоздушного пространства РВС была создана герметичная лабораторная установка, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.1.



- 1 - корпус, 2 - образец, 3 - емкость для нефти, 4 - нефть (нефтепродукт),
5 - соединительная трубка, 6 - вентиль, 7 - источник сероводорода.

Рисунок 2.1 – Принципиальная схема лабораторной установки, имитирующей условия паровоздушного пространства в резервуаре для хранения нефти и нефтепродуктов

Корпус установки и соединительные трубки выполнены из инертного по отношению к сероводороду и нефти материала. Рабочий объем корпуса составляет 0,01 м³. Внутри установки размещена дополнительная емкость, в которую перед проведением испытаний наливали 0,001 м³ нефти для создания условий, имитирующих паровоздушное пространство. Концентрация сероводорода в свободном объеме установки доводилась до 2% об. путем наполнения газом из внешнего источника. Сероводород получали и подавали в установку путем протекания химической реакции сульфида натрия и соляной кислоты (2.1) в аппарате Киппа [46].



Все испытания в лабораторной установке проходили при неизменных условиях окружающей среды (температура воздуха составляла 20–22 °С, относительная влажность воздуха 55-60%).

Для определения скорости коррозии незащищенных образцов стали марки СтЗсп в описанных условиях среды, а также для определения защитных свойств композитных покрытий в свободном объеме установки располагали по 5 подготовленных для испытаний определенным образом образцов стали.

2.3 Методика определения скорости коррозии стали

Количественно оценить стойкость металлов к коррозионной активности той или иной среды можно по таким показателям как изменение массы металла и уменьшение его толщины. Кроме того, может быть использовано изменение практически любого физического свойства металла, например, твердости, предела прочности на разрыв, растрескивания при изгибе, электропроводности и т.д.

Наиболее часто при изучении коррозии используют изменение массы металла образца. Массовый показатель K_m^\pm характеризует изменение массы металла в результате реакции, отнесенное к единице площади образца и к единице времени, и может быть представлен в виде [91]:

$$K_m^\pm = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t} \quad (2.2)$$

где: m_0 – масса образца до испытаний, кг;

m_1 – масса образца после испытаний, кг;

S – площадь поверхности образца, м²;

t – время экспонирования, ч.

При равномерной коррозии металла целесообразно сделать перерасчет от отрицательного массового показателя K_m^- к глубинному показателю K_Π . Это позволяет определить изменение толщины образца, что является более понятным

значением применительно к толщине стенки РВС. Глубинный показатель коррозии определялся по формуле 2.3.

$$K_{\Pi} = 8,76 \frac{v}{\rho} \quad (2.3)$$

где: ρ – плотность, г/см³;

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

8,76 – коэффициент, позволяющий перевести единицы измерения из г/(м²·ч) в мм/год [91].

Аналогичная методика определения скорости коррозии приведена и в нормативных документах (ГОСТ 9.908-85 и ГОСТ Р 9.905-2007) [25, 26].

Из формулы (2.2) выходит, что при протекании коррозионных процессов масса образца может, как увеличиваться, так и уменьшаться. Увеличение массы связано с образованием на поверхности металла продуктов реакции, а уменьшение с расходом этого металла в ходе реакции. В рамках исследования второй вариант предпочтительнее, однако, более трудозатратен, что обусловлено необходимостью удалять продукты реакции без изменения массы основного металла.

Формула (2.4) позволяет произвести теоретический перерасчет от положительного массового показателя коррозии K^+ к отрицательному показателю K^- :

$$K_m^- = K_m^+ + \frac{n_B + A_{\text{мет}}}{n_{\text{мет}} + A_B} \quad (2.4)$$

Образование на поверхности образцов рыхлого легко отделимого слоя продуктов коррозии не позволяет достоверно определить прирост массы, в этом случае необходимо применять стандартную методику [27] удаления продуктов коррозии.

С целью определения отрицательного массового показателя коррозии каждый образец после извлечения из установки подвергался тонкой механической обработке мягкой щеткой под потоком сжатого воздуха высокого давления. После чего образцы помещались в состав травильного раствора, состоящий из 1000 см³ соляной кислоты ($\rho=1,19$ г/см³), 20 грамм оксида сурьмы (III), 50 грамм двухлористого олова (II) на 5 мин при комнатной температуре. После травления образец промывали проточной водой, обрабатывали этиловым спиртом и высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Потерю массы основного металла исследуемых образцов при травлении оценивали с учетом потерь массы контрольных образцов, взвешенных на аналитических весах с точностью $\pm 0,00001$ г. до и после процедуры травления по аналогичной методике.

Определение массы образцов осуществлялось на весах 1 класса точности с внутренней калибровкой. Наибольший предел взвешивания 52/120 г, дискретность 0,00001/0,0001 г.

2.4 Методика получения наполнителей композитов, обеспечивающих возможность адсорбционно-окислительной сероочистки паров нефти

Добавление в защитный состав адсорбентов обусловлено гипотезой о том, что сероводород, проникая через тонкую пленку состава, будет адсорбироваться и в последующем окисляться внутри пор адсорбента предварительно внедренным в них диоксидом титана.

Используемые в работе адсорбенты (активированный уголь БАУ-А и шунгит) перед внедрением в матрицу подвергались механическому истиранию в фарфоровой ступке, после чего тщательно перемешивались с диоксидом титана, имеющим кристаллическую модификацию рутила.

Для наилучшего эффекта (максимального заполнения пор окислителем) использовалась ультразвуковая обработка. На 3 массовые доли адсорбента брали 1 массовую долю диоксида титана. Синтез наполнителей проводили в круглодонной колбе с обратным холодильником. Процесс протекал в течение 60

минут при температуре кипения этилового спирта. Рабочая частота ультразвуковой ванны составляла 35кГц (изображение установки представлено на рисунке 2.3).



Рисунок 2.3 – Лабораторная установка для синтеза наполнителей композитных материалов, обладающих адсорбционно-окислительными свойствами.

По истечению 60 минут обработанную ультразвуком смесь адсорбента и диоксида титана (рисунок 2.4) отделяли от спирта с помощью центрифугирования. Процесс проводили при частоте вращения центрифуги 6000 оборотов в минуту в течение 10 минут. После чего смесь высушивали в сушильном шкафу 8 часов при температуре 60°C. Следует отметить, что полученная суспензия сохраняла устойчивость в течение суток. Процесса седиментации частиц наполнителя не наблюдалось. Поэтому для их отделения от дисперсной среды и был использован метод центрифугирования.



Рисунок 2.4 – Наполнитель композита на основе активированного угля БАУ-А и диоксида титана в реакционной среде этилового спирта после ультразвуковой обработки.

2.5 Технология нанесения антикоррозионной защиты

В общем виде типовая технологическая схема антикоррозионной защиты внутренней поверхности резервуаров выглядит следующим образом [85]:

1. Подготовка внутренней поверхности РВС к проведению работ (для резервуаров, бывших в эксплуатации):
 - 1.1. опорожнение;
 - 1.2. очистка;
 - 1.3. диагностика;
 - 1.4. текущий или капитальный ремонт;
2. Подготовка металлической поверхности к окраске:
 - 2.1. обезжиривание;
 - 2.2. абразивная очистка;
 - 2.3. удаление абразива;

- 2.4. обеспыливание;
3. Окраска:
 - 3.1. подготовка лакокрасочного материала (ЛКМ);
 - 3.2. нанесение ЛКМ;
 - 3.3. контроль среды;
 - 3.4. контроль в процессе нанесения ЛКМ;
4. Отверждение каждого слоя покрытия;
5. Контроль качества покрытия:
 - 5.1. внешний вид;
 - 5.2. толщина;
 - 5.3. адгезия;
 - 5.4. сплошность;
6. Устранение выявленных дефектов.

Качественное выполнение всех этапов приведенной технологической схемы по антикоррозионной обработке внутренней поверхности резервуаров не позволяет стальной конструкции корродировать в условиях агрессивной среды, обусловленной, в том числе, содержанием сероводорода. То есть покрытие препятствует протеканию химических реакций железа с сероводородом и, как следствие, образованию продуктов этих реакций, склонных к самовозгоранию. Важно отметить, что на основании руководящих документов в области защиты РВС от коррозии, покрытие должно выполнять защитную функцию на протяжении длительного периода времени (не менее 10 лет). Несмотря на широкий ассортимент различных составов на рынке антикоррозионных покрытий одной из актуальных задач в нефтяной отрасли [82] является предотвращение образования пиррофорных отложений на внутренней поверхности технологического оборудования для хранения нефти, что особенно важно для сортов нефти с высоким содержанием сернистых соединений [3].

Во всех видах испытаний в качестве материала образцов применялась малоуглеродистая сталь марки СтЗсп.

Образцы готовились размерами 100×40×4 мм. Подготовка образцов включала в себя очистку корд-щеткой с последовательным удалением жировых отложений путем обработки поверхности растворителем марки «Р4» (основные компоненты в составе: ацетон 26%, толуол 62%). Нанесение составов на стальные образцы производили методом окунания. Сушку производили в естественных условиях (средняя температура составила 20 °С, относительная влажность воздуха 55-60%) в течение суток.

2.6 Методики оценки адгезии защитных покрытий к поверхности

Как правило, адгезия однослойных и многослойных ЛКМ, а также систем покрытий оценивается одним из трех наиболее часто применяемых методов [21, 22, 20]. В настоящее время к этим методам относятся:

1. метод решетчатого надреза;
2. метод Х-образного надреза;
3. метод отрыва.

При наличии необходимого оборудования произвести оценку адгезионных характеристик ЛКМ, используя указанные методы, можно как в лабораторных условиях, так и непосредственно на объекте. Однако все эти способы определения адгезии можно отнести к группе методов разрушающего контроля, что накладывает обязательство последующего восстановления покрытия при использовании непосредственно на объекте контроля.

Следует отметить, что методы решетчатого и Х-образного надреза, по сути, являются экспресс-методами и позволяют получить лишь качественную оценку, выраженную в баллах [22, 20]. Не смотря на относительную простоту применения этих методов их использование ограничивается некоторыми условиями. Так, например, метод решетчатого надреза [22] не применим для покрытий толщиной свыше 250 мкм, а также для текстурированных (шероховатых) покрытий и покрытий, содержащих наполнитель в виде твердых частиц.

При использовании метода Х-образного надреза [22] максимальные и минимальные толщины покрытий не регламентируются. Однако при определении адгезии покрытий с особыми свойствами, в частности полимерных композиционных материалов, применение этого метода затруднено.

Метод отрыва [21] несмотря на свою трудоемкость и сложность применяемого оборудования более универсален. К тому же позволяет получить оценку качества адгезии не в баллах, а в физических величинах, например в паскалях.

Несмотря на имеющиеся ограничения, наложенные областью применения методов, в рамках научных исследований были применены все указанные выше методы.

Исследуемые образцы для всех типов испытаний готовились одинаково. Размер использовавшихся в испытаниях стальных пластин составлял 100×50×4 мм. Перед нанесением покрытий образцы подвергались механической очистке корд-щеткой с последовательным удалением жировых отложений путем обработки поверхности растворителем марки «Р4». Нанесение составов производили методом окунания. Сушку производили при нормальных условиях окружающей среды (средняя температура воздуха 20 °С, влажность воздуха 55-60%) в течение 10 дней. Толщина покрытий составляла 300 – 350 мкм.

Осуществляли 5 испытаний для каждого вида покрытий. За результат испытания принимали значение адгезии в баллах, соответствующее большинству совпадающих значений, при этом расхождение между значениями не превышало одного балла

В случае применения метода Х-образного надреза давали качественную оценку адгезионному разрушению композитных покрытий используя шкалу от 0 до 5 баллов (где 0 – отсутствие участков удаления покрытия, 5 – удаление покрытия в том числе за пределами надреза), приведенную в приложении А указанной методики. Для оценки адгезивных характеристик делали два надреза под углом друг к другу в форме буквы «Х». Покрытие прорезали до стальной пластины, используя однолезвийный режущий инструмент. Длина надреза

составляла от 40 до 45 мм, угол пересечения надрезов варьировался в пределах от 35° до 40°. На место X-образного надреза накладывали клейкую ленту и разглаживали ее вдоль надрезов, плотно прижимая к образцу. По истечению 5 минут клейкая лента плавно удалялась (за 0,5-1,0 секунду) под углом равным 60° вместе с отслоившимися участками покрытия. В начале каждого испытания с катушки удаляли 2 полных оборота ленты и отрезали отрезок длиной 75-80 сантиметров.

Аналогичным образом проводили испытания и методом решетчатого надреза. Единственным отличием явилось то, что надрез выполнялся не X-образно, а в виде решетки, состоящей из 12 надрезов (6 надрезов в одном направлении и 6 перпендикулярно). Расстояние между параллельными надрезами составляло 3 мм.

Оценку адгезии покрытий методом отрыва осуществляли в соответствии с ГОСТ 32299-2013 [21]. На пластины для испытаний наносили испытуемые составы. После полного высыхания непосредственно к покрытиям с помощью цианакрилатного клея приклеивались цилиндрические заготовки диаметром 20 мм. После полного высыхания клея вокруг заготовки прорезали режущим инструментом остатки клея и покрытие, до металлического основания. После чего определяли усилие необходимое для отрыва заготовки от образца.

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

Прочность при отрыве σ , МПа, рассчитывали по формуле (2.5):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.5)$$

где σ – прочность при отрыве, МПа;

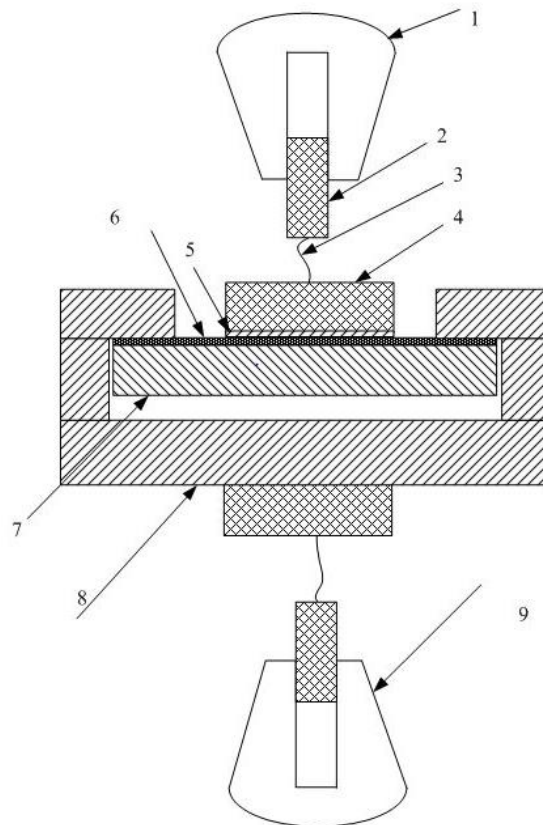
F – разрывное усилие, Н;

A – площадь заготовки, мм².

Следует отметить, что для определения адгезии методом отрыва существуют стандартные, промышленно выпускаемые приборы, такие как: «Оникс 1.АП», «АМЦ-1», «АЦ-1» и т.д. [40]. Однако размеры образцов, используемых в эксперименте по определению скорости коррозии и защитных свойств покрытий, налагают ограничение на практическое применение данных приборов. Максимальный продольный размер образца меньше установочной базы большинства выпускаемых приборов. Кроме того, подготовка и проведение одного испытания требует значительных временных затрат. Для соблюдения всех условий, описанных в методике, применение указанных выше приборов в условиях поставленной задачи заняло бы большое количество времени. Таким образом, проведение испытаний по стандартной методике для получения выборки величин усилия отрыва покрытия от подложки, включающее в себя более тысячи значений, нерационально. Следовательно, для эффективного решения поставленных задач методика требует корректировки, а лабораторное оборудование - конструктивной доработки [72].

В качестве разрывного устройства, а также устройства фиксирующего значения усилия, использовалась разрывная машина (Р-5). Основными недостатками установки для решения поставленной задачи явилось отсутствие возможности фиксации пластины в горизонтальной плоскости и тонкого регулирования соосности между верхним и нижним зажимом. В качестве конструктивной доработки разрывной машины было разработано и изготовлено вспомогательное удерживающее устройство, которое позволило фиксировать образцы в горизонтальной плоскости и при этом быстро производить их замену для проведения последующих испытаний.

С целью недопущения отклонения усилия отрыва от вертикали, а также предварительного нагружения, создаваемого при фиксации образца и заготовки в верхнем и нижнем зажимах разрывной машины, промежуточное устройство (рисунок 2.5) фиксировалось с помощью гибких связей.



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

Рисунок 2.6 – Схематичное изображение устройства для фиксации и центрирования образцов в разрывной машине

Проведение испытания на адгезию заключалось в фиксации усилия, необходимого для отрыва защитного покрытия от металлической пластины (образца). Для этого стальной цилиндр диаметром 20 мм и высотой 10 мм (заготовка) приклеивался к поверхности покрытия. Покрытие вокруг заготовки прорезалось до основания. После чего к заготовке прикладывалось усилие, значение которого в момент отрыва фиксировалось.

Для проверки корректности получаемых данных, было проведено сравнение значений усилия отрыва, полученных с использованием промышленного прибора «Оникс 1. АП» и имеющего свидетельство о поверке, и оборудования, описанного выше. Для этого соответствующим образом были подготовлены образцы и проведено по 10 измерений с помощью каждого прибора (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Результаты испытаний прочности адгезии к подложке.

Наименование прибора	Адгезия, Мпа									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Оникс 1. АП	1.35	1.36	1.38	1.40	1.37	1.35	1.36	1.39	1.34	1.36
P-5	1.37	1.36	1.39	1.39	1.35	1.34	1.38	1.35	1.36	1.34

Для оценки разницы между двумя представленными выборками величин был произведен расчет эмпирического значения критерия Манна-Уитни [18] по уравнению:

$$U_{\text{эмп}} = n_1 n_2 + \frac{n_x(n_x + 1)}{2} - T_x \quad (2.6)$$

где T_x - наибольшая сумма рангов;

n_x - наибольшая из объемов выборок n_1 и n_2 .

С использованием принципа ранжирования были определены ранги для полученных величин прочности адгезии и произведен расчет эмпирического значения критерия, $U_{\text{эмп}} = 45,5$. По таблице критических значений Манна-Уитни для уровня значимости $\alpha = 0,05$ была определена критическая точка, $U_{\text{кр}}(0,05) = 23$. Так как $U_{\text{кр}} < U_{\text{эмп}}$, была принята гипотеза о том, что с вероятностью 95% различия в уровнях выборок можно считать не существенными. Таким образом, предлагаемое устройство позволяет значительно оптимизировать работу по измерению прочности адгезии в условиях поставленных задач. При этом показано, что различия в результатах измерений можно считать не существенными.

2.7 Исследование пленок композитных материалов методом сканирующей электронной микроскопии

Фрагменты покрытий исследовались при помощи сканирующего микроскопа марки «Quattro S». Он предназначен для измерений линейных

размеров элементов рельефа поверхности различных объектов. Данные исследования производятся в условиях сверхнизкого вакуума среды. Элементный анализ состава фрагментов покрытий проводился с использованием системы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Для получения микроизображений поверхности объекты покрывались сверхтонкой пленкой проводящего вещества. Некоторые объекты не требуют специальной подготовки. Однако непроводящие объекты исследования при сканировании электронным зондом заряжаются.

Знак тока будет определяться значениями коэффициента эмиссии отраженных электронов и вторичной электронной эмиссии [94].

В практической деятельности проблему представляет отрицательный заряд на объекте исследования, отталкивающий сканирующий зонд. В результате этого появляются флуктуации интенсивности изображения и различные аберрации оптических систем.

Для решения указанной проблемы может быть использовано два способа [1]. Первый способ заключается в напылении на поверхность непроводящего исследуемого объекта тонкой (примерно 10...20 нм) проводящей пленки толщиной 10-15 нм. Второй способ заключается в оптимальном подборе ускоряющего напряжения первичного пучка.

Чаще всего в качестве проводящей пленки используют золото или углерод. Так как толщина пленки больше глубины выхода вторичных электронов, то сигнал формируется из тех электронов, которые эмитировали из проводящего покрытия, а не из объекта исследования. В большинстве случаев напыляемая пленка настолько тонкая, что морфология ее поверхности соответствует морфологии поверхности объекта исследования. Такой метод позволяет получить достаточный топографический контраст.

Напыленная пленка имеет низкий выход вторичных электронов, но предельно маленький размер ее зерна не позволяет возникнуть артефактам на изображениях во вторичных электронах при больших увеличениях.

В работе использовалась напылительная установка с роторной откачкой Q150R ES Plus производства Quorum Technologies Ltd. Установка предназначена для подготовки проб в электронной микроскопии, а именно для напыления образцов благородными металлами и углеродом.

Выводы по главе 2

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что во второй главе работы приведено описание предметов исследования, методов и методик, применяемых в рамках выполнения диссертационной работы.

Представлены методики установления различных физико-механических характеристик материала, выбранного в качестве матрицы.

Описаны способы получения наполнителей, применяющихся в качестве действующих агентов в разработанных композиционных покрытиях.

Для проведения эксперимента по определению адгезии разработаны приспособление и методика его использования, позволяющая в отличие от стандартных методов и приборов значительно сократить время на установление адгезионных характеристик разработанных покрытий. С помощью методов математической статистики и обработки экспериментальных данных доказана адекватность получаемых результатов и целесообразность применения разработанного устройства.

Для количественной оценки стойкости стали СтЗсп к коррозионной активности паровоздушной среды РВС использовались показатели изменения массы образцов (гравиметрический метод). После каждого этапа экспонирования образцов в лабораторной установке, покрытия исследовались при помощи электронного сканирующего микроскопа Quattro S. Анализ элементного состава проводился с применением системы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS Thermo Fisher Scientific).

ГЛАВА 3 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Исследование зависимости скорости коррозии стали СтЗсп от времени экспонирования в паровоздушном пространстве высокосернистой нефти

В качестве образцов были выбраны стальные пластины марки СтЗсп, так как сталь именно этой марки наиболее часто применяется для строительства резервуаров для хранения нефти. Стальные пластины, предварительно подвергались обезжириванию растворителем марки «Р4» и механической обработке с использованием абразивной бумаги Р400. После чего пластины взвешивались на аналитических весах с точностью $\pm 0,00001$ г., размещались внутри лабораторной установки (рисунок 2.1) и экспонировались в течение 100 суток. В лабораторной установке были симитированы условия паровоздушного пространства резервуара для хранения нефти. Пары нефти образовывались естественным путем в результате испарения нефти из емкости, размещенной в установке. Концентрация сероводорода доводилась до 2% об. путем наполнения установки газом из внешнего источника.

Периоды экспонирования составляли 8, 19, 35, 60, 77, 90 и 100 суток. После каждого периода экспонирования образцы извлекались из установки и взвешивались. В результате анализа полученных данных было установлено, что до 60-х суток испытаний все образцы за время экспонирования в агрессивной среде увеличивали массу. На поверхности стали образовывался плотный, трудноотделимый слой продуктов коррозии, что позволяло произвести перерасчет от положительного массового показателя коррозии K^+ к отрицательному показателю K^- (т.е. определить потерю массы основного металла) по формуле 2.4.

После 60-ти суток экспонирования образцы также увеличивали массу, но слой продуктов коррозии становился более рыхлым (рисунок 3.1) и осыпался с образцов, что не позволяло достоверно определить изменение массы [68]. На

основании вышеизложенного было принято решение определять изменение массы образцов после удаления продуктов коррозии по стандартным методикам [27].



Рисунок 3.1 – Фотографии образцов после экспонирования в установке

Зависимость усредненного изменения массы образцов Δm от времени экспонирования в лабораторной установке, рассчитанного по формулам 3.1 и 3.2 приведена на рисунке 3.2.

$$\Delta m = m_0 - m_1^i \quad (3.1)$$

$$\Delta m = m_1^j - m_0 \quad (3.2)$$

где m_0 – начальная масса образца;

m_1^i – масса образца после экспонирования в лабораторной установке и удаления продуктов коррозии;

m_1^j – масса образца после экспонирования в лабораторной установке без удаления продуктов коррозии.

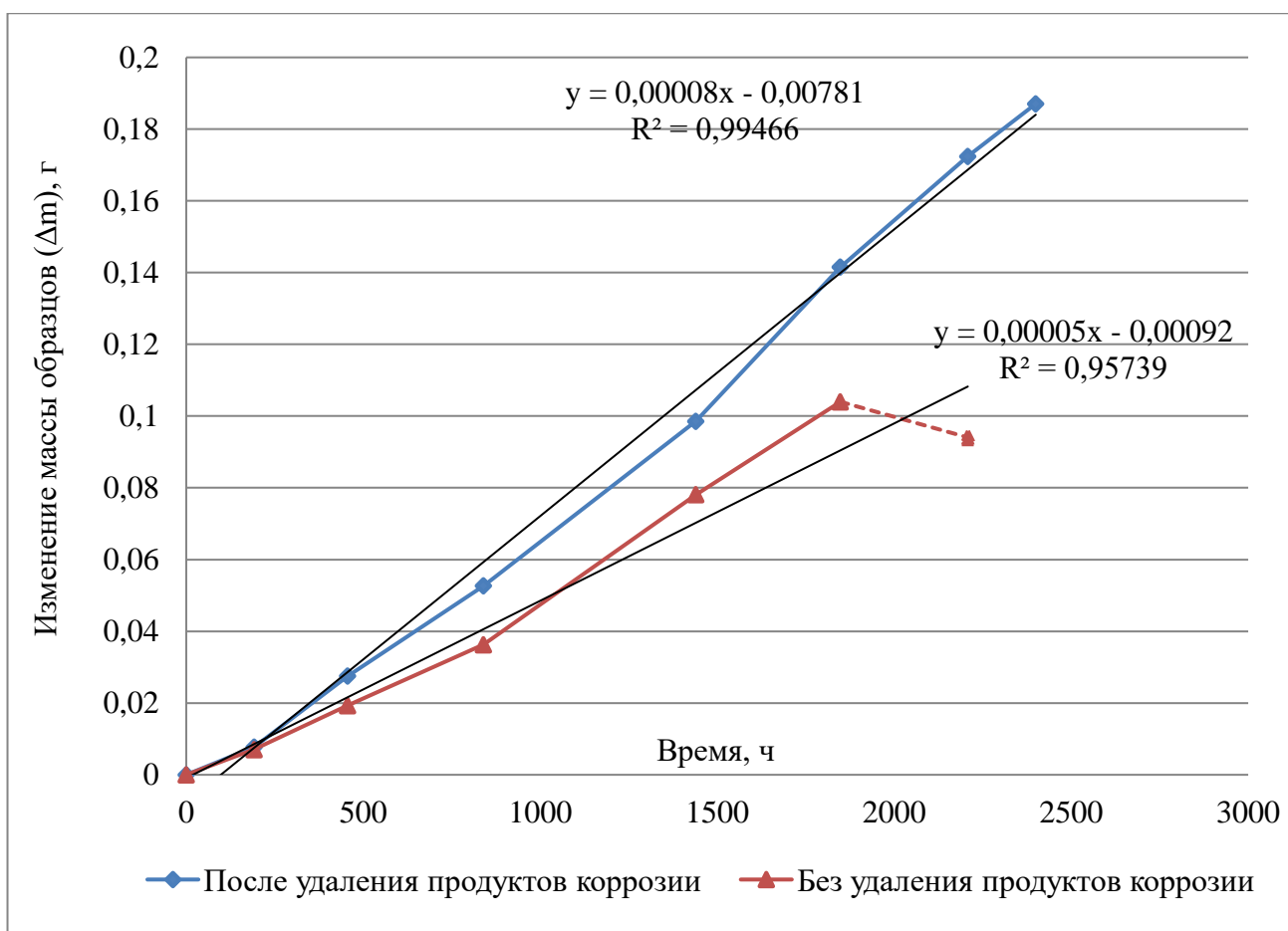


Рисунок 3.2 – Зависимость изменения массы образцов от времени экспонирования в установке

Основываясь на полученных результатах изменения массы образцов, по формуле 3.3 определили скорости коррозии стали на каждом этапе экспонирования (рисунок 3.3).

$$K_m^- = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t} \quad (3.3)$$

где: m_0 – масса образца до испытаний, кг;

m_1 – масса образца после испытаний, кг;

S – площадь поверхности образца, м²;

t – время экспонирования, ч.

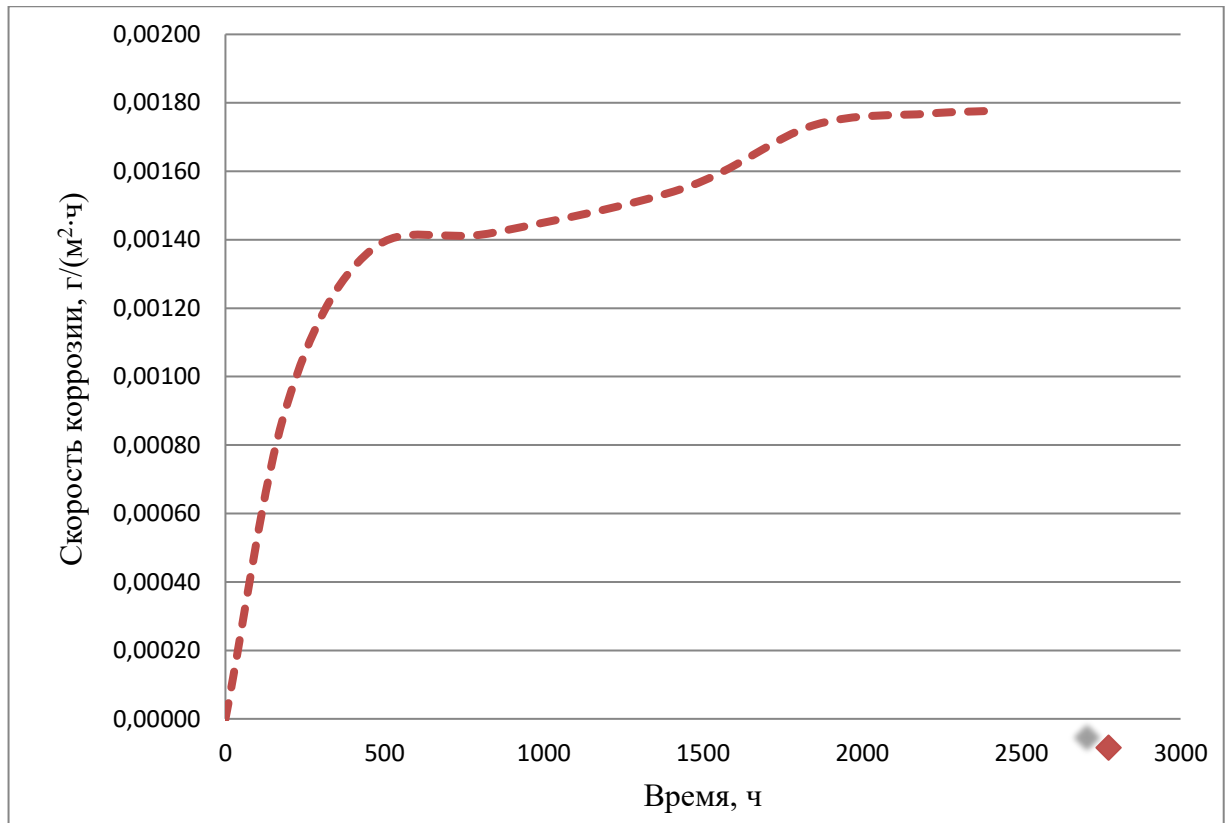


Рисунок 3.3 – Зависимость скорости равномерной коррозии от времени экспонирования.

Как показывает анализ рис. 3.3, до 19-х суток экспонирования скорость равномерной коррозии незащищенных образцов стали резко возрастает, что некоторые авторы [4] связывают с образованием оксидов железа с валентностью II и III. Указанные оксиды защищают поверхность стали, поэтому скорость ее коррозии практически не изменяется до 38-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 макинавита, защищающую поверхность стали от дальнейшего разрушения. До конца эксперимента (100 суток) скорость сероводородной коррозии прекращает процесс роста.

Следует отметить, что анализ полученных данных позволил сделать вывод о сопоставимости результатов со справочными источниками и исследованиями других авторов [6, 7, 19, 15]. Таким образом, условия паровоздушного

пространства резервуара, симитированные в лабораторной установке, позволяют произвести оценку защитных свойств разработанных композиционных покрытий.

3.2 Композиционные покрытия для защиты паровоздушного пространства резервуаров от образования пирофорных отложений

Из Правил антикоррозионной защиты резервуаров [85] известно, что внутреннее покрытие РВС должно обладать многими характеристиками, например: стойкостью к воздействию хранящихся жидкостей, устойчивостью к изменению геометрических размеров вследствие перепадов температур и эксплуатации, сплошностью, необходимой толщиной и так далее.

В соответствии с правилами [85] к применению в качестве антикоррозионной обработке могут быть допущены только ЛКМ, прошедшие аттестацию в специальном органе (АО ВНИИСТ). Анализ перечня таких покрытий, выпускаемых как в России, так и за рубежом показал, что матрицу систем композиционных покрытий представляют, как правило полиуретан и эпоксидная смола, реже покрытия на основе акриловых эмульсий. Следует отметить, что от физико-химических свойств матрицы зависит адгезионная способность композиционных материалов, прочность их связи с подложкой.

Композитные защитные покрытия на сегодняшний день обладают относительно невысокой степенью эффективности, но более выгодны с экономической точки зрения и просты в применении. Низкая эффективность обработки поверхностей композитными материалами связана со слабой адгезией матрицы к металлу и ее растворимостью в агрессивных средах, что приводит к необходимости повторных нанесений композита на стенки резервуаров, а иногда и к росту скорости коррозии на локальных участках оборудования под защитным покрытием [69].

В работе [5] предлагается защитное композитное покрытие, выполненное на основе акриловой эмульсии с добавлением диоксидов титана и кремния. Изменение скорости коррозии в зависимости от концентрации сероводорода при

использовании различных составов на основе акриловых эмульсий, представлено на рисунке 3.4. Результаты экспериментов получены после экспонирования защищенных композиционными материалами образцов стали в паровоздушном пространстве лабораторной установки в течение 100 суток.

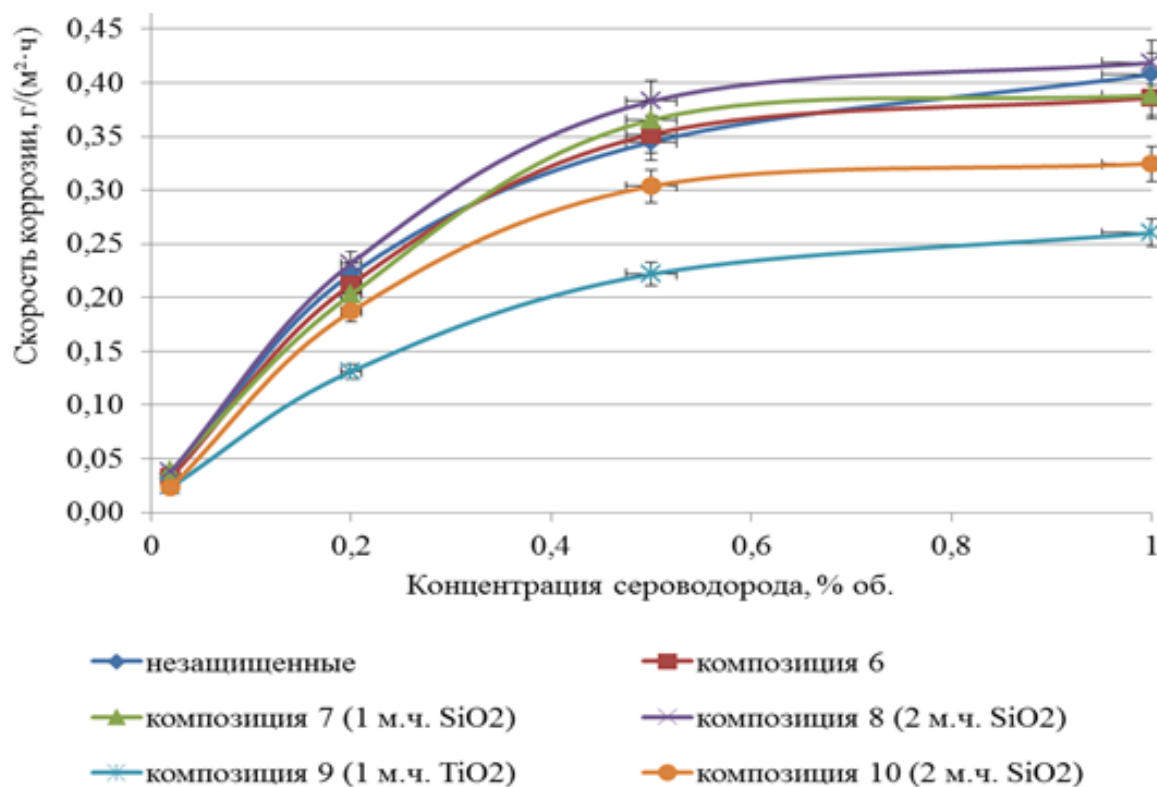


Рисунок 3.4 – Зависимости скорости коррозии стали марки Ст3 от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина при использовании различных составов на основе акриловых эмульсий

В качестве недостатков указанной композиции авторами отмечается ее низкая степень адгезии к поверхности металла.

Известны также композиции [36], защищающие сталь от негативного воздействия сероводородной коррозии, выполненные на основе полиуретана с добавлением диоксида титана. Составы, указанные в источнике [36], имеют более высокую степень адгезии к поверхности металла в сравнении с составами на основе акриловых эмульсий, но и они не лишены недостатков. К этим недостаткам можно отнести способность полиуретана набухать при контакте с водой, которая, в свою очередь, содержится в нефти. Кроме того, самым важным,

по нашему мнению, недостатком полиуретана является его экологическая опасность. При нагревании из полиуретановой массы выделяются пары формальдегида [37], которые загрязняют окружающую среду и наносят вред здоровью человека.

Выбор полимочевины в качестве матрицы композита обусловлен проведенным анализом литературных источников, который показал, что синтез различных видов полимочевин является прорывом в эволюции химии покрытий. Установлено [84], что полимочевинные системы обладают высоким сопротивлением на разрыв, истиранием, гибкостью и твердостью, отсутствием температурной и влагозависимости, высокой скоростью полимеризации, исключительной химической стойкостью и инертностью к воздействию нефти и нефтепродуктов.

Матрица композитного состава должна обладать такими свойствами как высокая адгезия и эластичность. Для подтверждения необходимости этого можно привести пример, описанный в лекции В.И. Феодосьева «О температурных напряжениях» [104]. При нормальном тепловом воздействии на резервуар, как правило, заполненный на 80-85% нефтепродуктом, температура стенки меняется. Однако изменения температуры в этом случае неравномерны. В верхней части резервуара, не соприкасающейся с жидкостью, температура стенки будет выше, чем в его нижней части. Такая неравномерность в данном случае обусловлена отводом тепла в жидкость. В результате возникают заметные меридиональные напряжения, и оболочка в зоне сжатия может потерять устойчивость. На оболочке в этом случае появятся местные неглубокие вмятины, что не сказывается на несущей способности резервуара, однако может привести к отслоению и растрескиванию защитного покрытия в местах локальных повреждений.

Следует отметить, что сырье для синтеза чистой полимочевины довольно дорого, а для применения в конкретных случаях зачастую не обязателен весь комплекс уникальных свойств, присущих чистой полимочевине. Создание гибридных композиций, нацеленное на придание только необходимых свойств покрытию, приводит к значительному снижению стоимости продукта [84].

При сравнении полимочевины с двумя наиболее часто встречающимися матрицами (полиуретановая и полиакриловая смола) было установлено [71], что прочность при отрыве первой увеличивается в 10.55 раза по сравнению с пленкой из полиуретановой смолы и в 9.85 раза по сравнению с полиакриловой пленкой.

Учитывая вышеизложенное можно сделать вывод, что наиболее перспективным направлением в этой области исследования является применение полимочевины в качестве матрицы композитных составов для защиты технологического оборудования от образования пиррофорных отложений.

Для придания дополнительных защитных свойств покрытиям используются различные наполнители и пигменты. Так, например, для увеличения огнестойкости покрытий используются графит, титанат хрома, оксиды хрома, магния, железа, а также алюминиевая пудра и в некоторых случаях другие активные металлы, в том числе в наноразмерных частицах [34].

В рамках данного исследования наибольший интерес представляют собой вещества, внедрение которых в защитное покрытие позволит увеличить антикоррозионный эффект. Из некоторых литературных источников [5, 36, 4, 76] известно, что в качестве химически активного наполнителя в композиционных составах для защиты РВС от сероводородной коррозии и пиррофорных отложений положительное влияние оказал диоксид титана в кристаллической модификации рутила. Соединение представляет собой сильный окислитель, при определенных условиях способный окислить сероводород не только до элементарной серы, но и до ее диоксида (сернистого газа). В настоящей работе проведено исследование по введению в состав полимочевины в качестве наполнителя не только диоксида титана, как химически активного агента, но и его смесей с такими адсорбентами как активированный уголь (БАУ-А) и шунгит. Для усиления адсорбционно-окислительной активности наполнителей их подвергали механо-химической активации.

В соответствии с [24], БАУ-А имеет следующие характеристики:

- адсорбционная активность по йоду не менее 60%;
- суммарный объем пор по воде составляет не менее 1,6 см³/г;

- насыпная плотность не более 240 г/дм³;
- фракционный состав: частицы размером более 3,6 мм – не более 2,5%,
3,6 – 1,0 мм – не менее 95,5%;
- массовая доля воды не более 10,0%.

Шунгит является природным минеральным сорбентом (ПМС), промежуточный продукт между аморфным углеродом и кристаллическим графитом. Шунгитовый углерод по некоторым данным представляет собой окаменевшее вещество органических донных отложений высокого уровня карбонизации углерода с содержанием фуллереноподобных регулярных структур от 0,0001 до 0,001 мас.% [73]. Химический состав шунгита приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав шунгита

Состав, масс. %										
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	C	H ₂ O крист.
57,0	0,2	4,0	2,5	1,2	0,3	0,2	1,5	1,2	30,0	1,7

Свойства шунгита:

1. плотность 2,1—2,4 г/см³;
2. пористость до 5%;
3. прочность на сжатие 1000—1200 кгс/см²;
4. электропроводимость 1500 сим/м;
5. адсорбционно активен;
6. способность смешиваться без исключения со всеми веществами;
7. теплопроводность — 3,8 Вт/м·К

Для оценки эффекта полученные смеси изучали с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микроизображения наполнителей защитных составов представлены на рисунках 3.5 – 3.11.

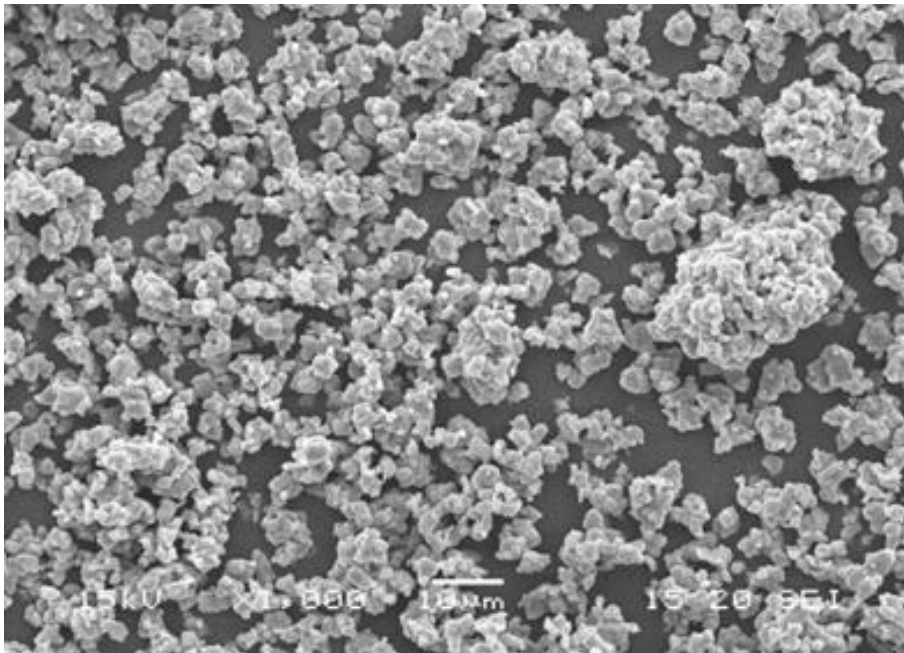


Рисунок 3.5 – Микрофотография частиц диоксида титана, полученная с помощью метода СЭМ.

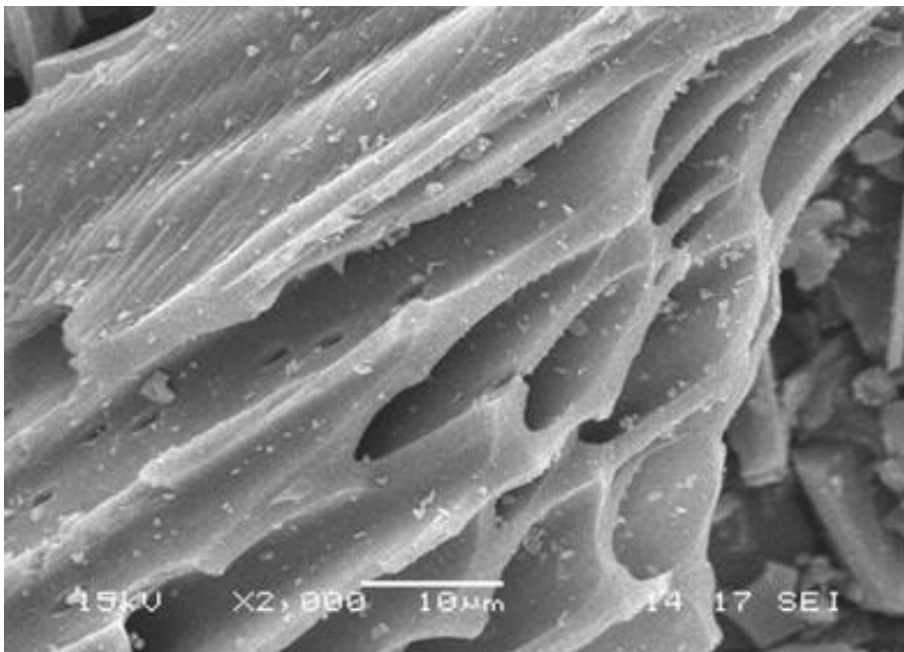


Рисунок 3.6 – Микрофотография частиц активированного угля (БАУ-А), полученная с помощью метода СЭМ.

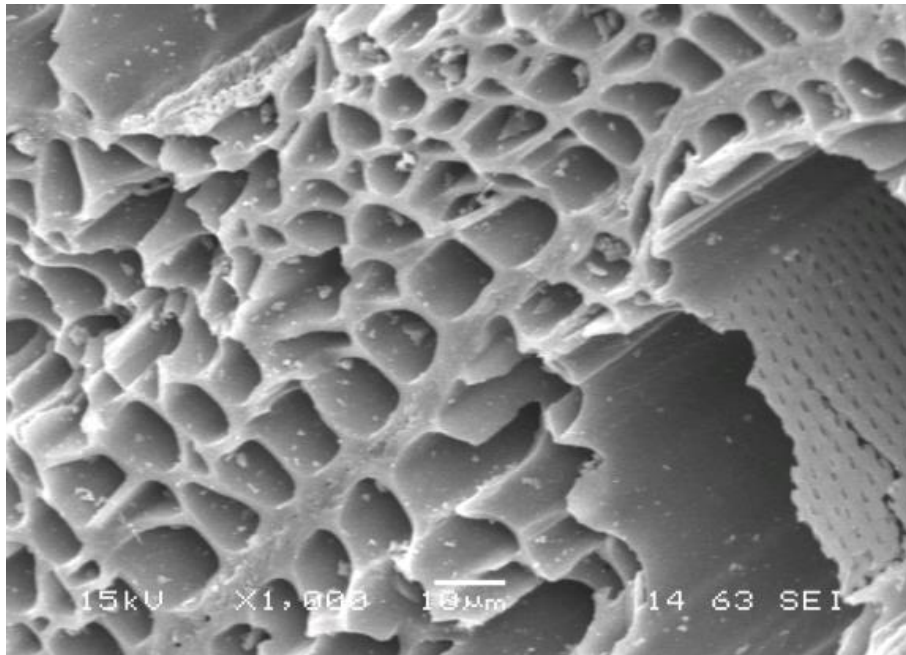


Рисунок 3.7 – Микрофотография механической смеси диоксида титана и активированного угля (БАУ-А), полученная с помощью метода СЭМ.

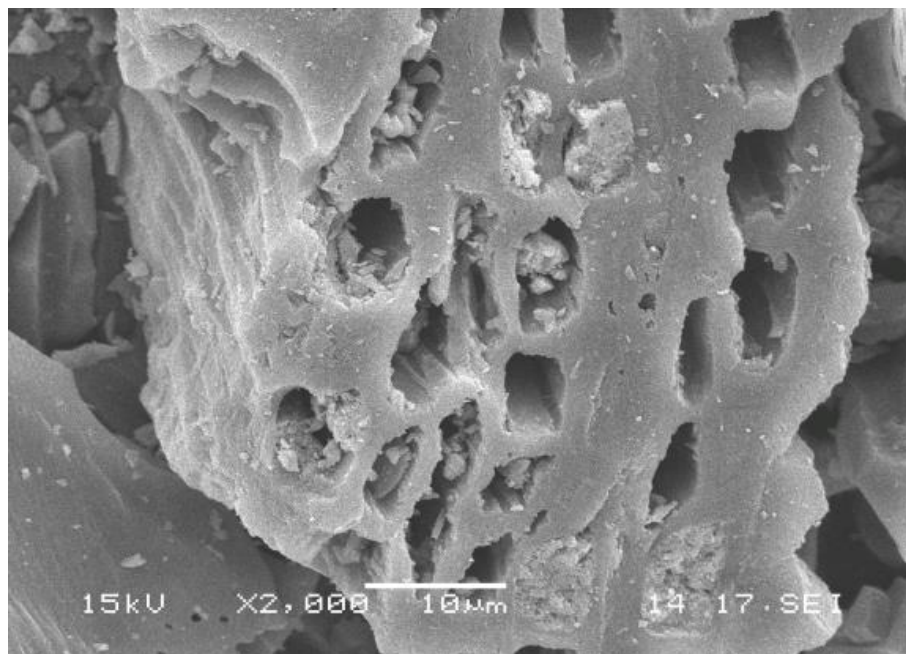


Рисунок 3.8 – Микрофотография смеси диоксида титана и активированного угля (БАУ-А) после ультразвуковой обработки, полученная с помощью метода СЭМ.

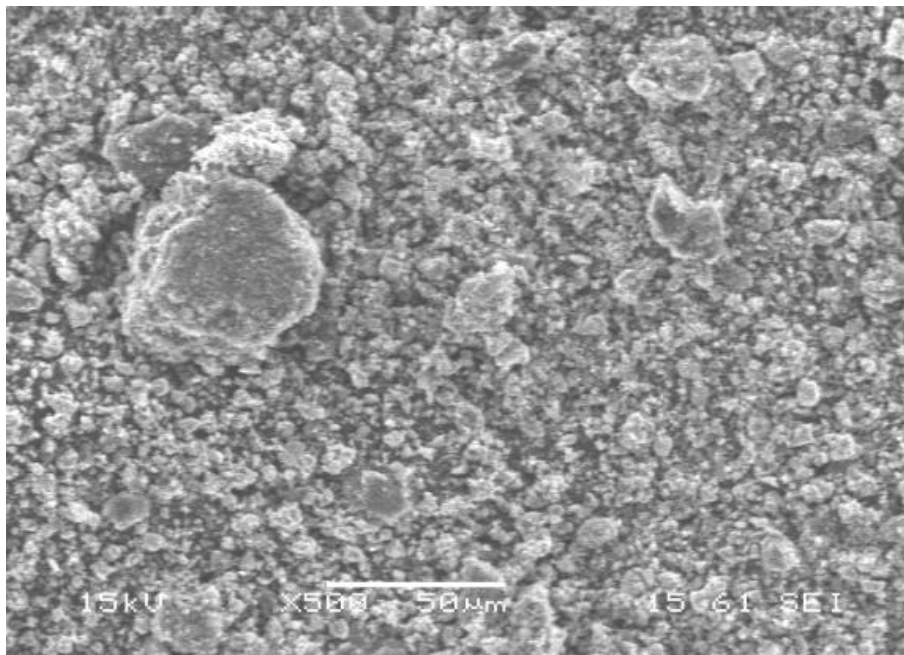


Рисунок 3.9 – Микрофотография шунгита, полученная с помощью метода СЭМ.

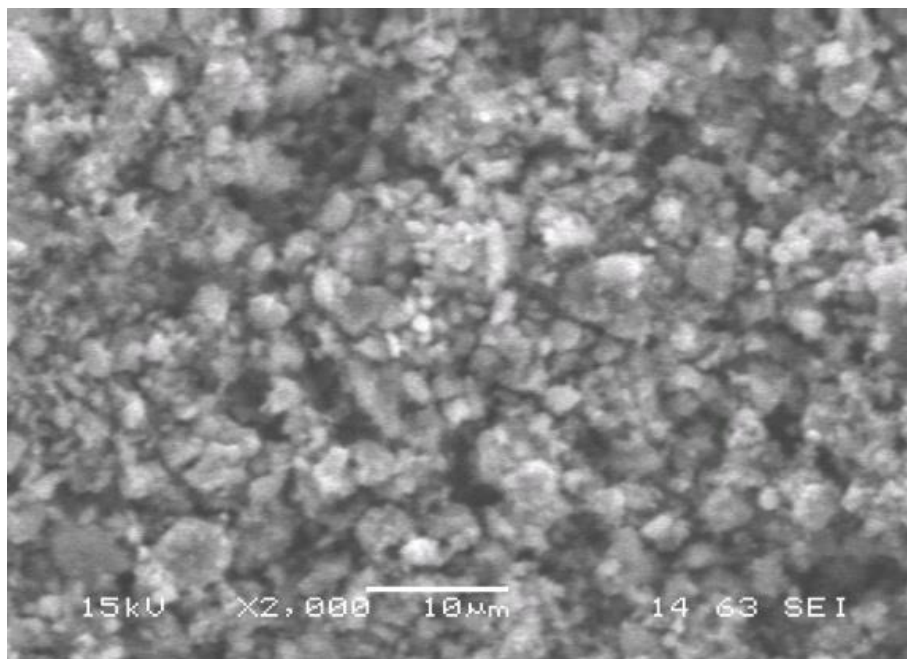


Рисунок 3.10 – Микрофотография механической смеси диоксида титана и шунгита, полученная с помощью метода СЭМ.

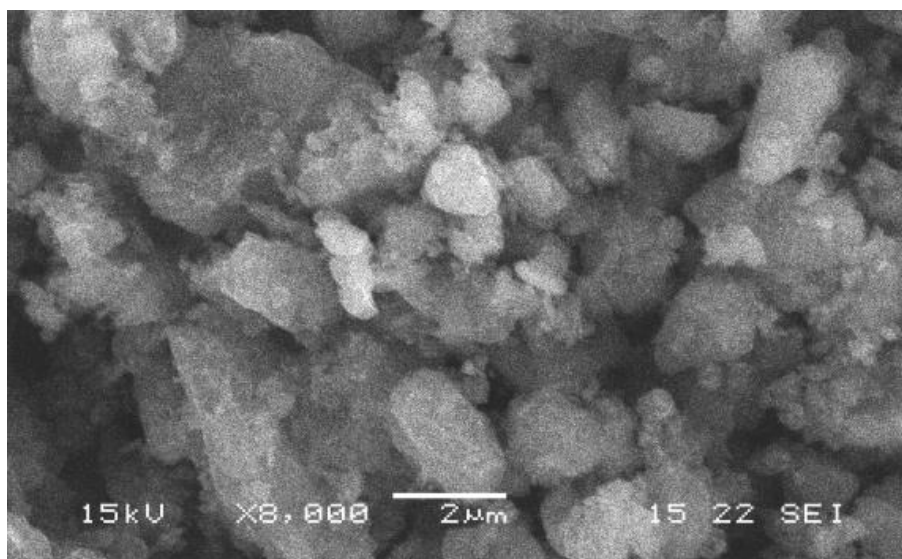


Рисунок 3.11 – Микрофотография смеси диоксида титана и шунгита после ультразвуковой обработки, полученная с помощью метода СЭМ.

Анализ рис. 3.5 – 3.11 показывает, что после ультразвуковой обработки частицы диоксида титана вошли в поры активированного угля и заполнили их (рис. 3.8).

Таким образом, применение указанных выше веществ, входящих в различные композиции разработанных составов должны оказать значительное влияние, направленное на снижение образования пирофорных отложений.

Во всех случаях в качестве матрицы композитных составов использовали полимочевину. В качестве действующих агентов применяли по 1 массовой части диоксида титана, активированного угля и шунгита как отдельно, так и в различных комбинациях. В композитных материалах К5 и К8 наполнители подвергались ультразвуковой обработке, которая применялась с целью внедрить максимальное количество диоксида титана в поры адсорбента (активированного угля и шунгита). Состав разработанных защитных композиций приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Рецептуры составов композитных покрытий

Наименование компонента	Содержание компонента в составе, масс. ч.:							
	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8
Полимочевина «Махі Gum»	100	100	100	100	100	100	100	100
Диоксид титана	-	1	-	-	-	-	-	-
Активированный уголь	-	-	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.*

3.3 Оценка защитных свойств разработанных композиционных материалов

Для оценки скорости коррозии стальные образцы, покрытые разработанными составами по предлагаемой технологии [70], экспонировались в лабораторной установке при описанных выше условиях. 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 (рисунок 3.12).



Рисунок 3.12 – Внешний вид образцов, экспонируемых в лабораторной установке в течение 1848 часов

Результаты исследований процессов коррозии образцов стали, покрытых разработанными композитными составами, приведены в таблице 3.2 и на рисунке 3.13.

Таблица 3.2 – Масса потери металла образцов при коррозии

		Время экспонирования, сутки						
		8	19	35	60	77	92	100
		Изменение массы образцов, г						
Условный номер композиции	K0	0,00775	0,02756	0,05268	0,09860	0,14155	0,17242	0,18706
	K1	0,00083	0,00189	0,00298	0,00386	0,00464	0,00582	0,00722
	K2	0,00081	0,00183	0,00289	0,00374	0,00411	0,00462	0,00538
	K3	0,00065	0,00178	0,00284	0,00325	0,00385	0,00436	0,00511
	K4	0,00028	0,00056	0,00105	0,00169	0,00204	0,00251	0,00268
	K5	0,00034	0,00071	0,00123	0,00182	0,00221	0,00281	0,00292
	K6	0,00049	0,00132	0,00197	0,00245	0,00289	0,00391	0,00491
	K7	0,00037	0,00128	0,00192	0,00231	0,00298	0,00338	0,00355
	K8	0,00018	0,00083	0,00138	0,00264	0,00337	0,00401	0,00443

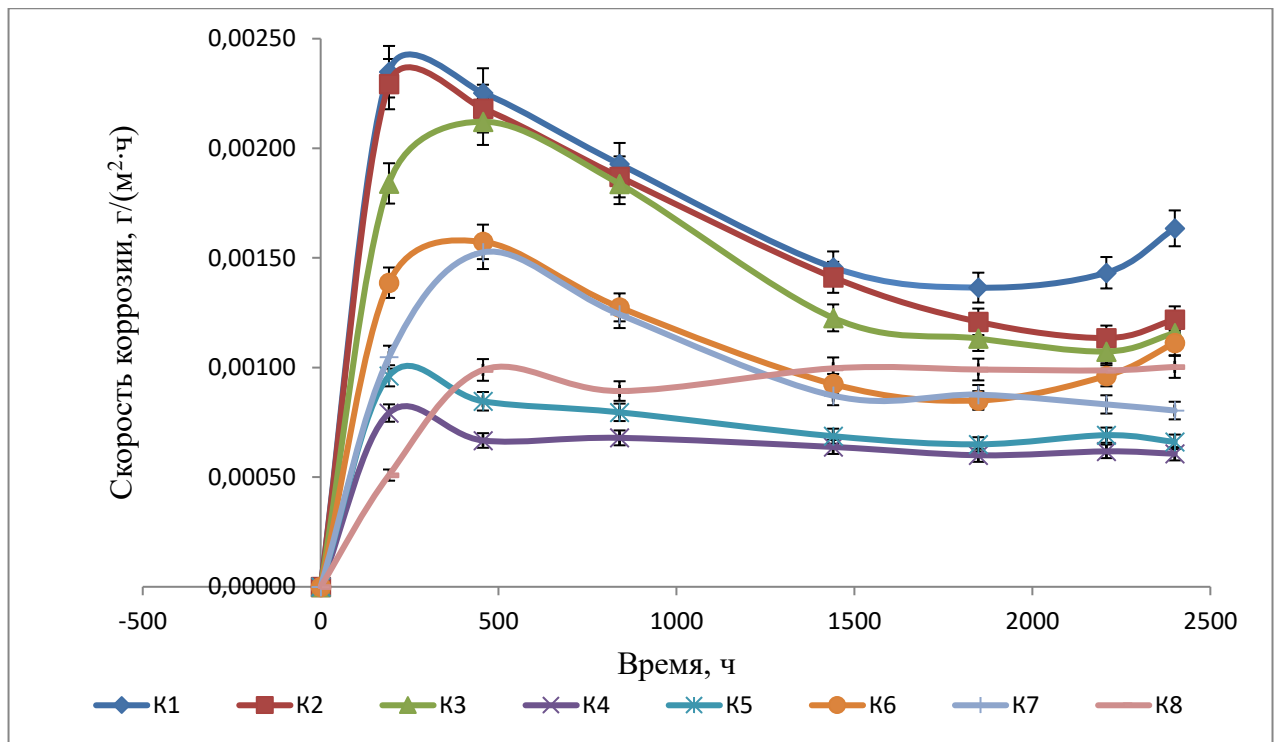


Рисунок 3.13 – Зависимость скорости коррозии образцов стали, покрытых разработанными композиционными материалами, от времени экспонирования

Зависимости скорости коррозии от времени экспонирования для всех исследованных образцов имеют симбатный характер до 60-х суток 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 K1, K2, K3, K6 и K8 увеличивается, составами K4, K5 и K7 выходит на плато. Наибольшей эффективностью обладают составы K4 и K5, 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 Ст3сп в паровоздушной среде нефти при содержании сероводорода 2 об.% была зафиксирована на 100-е сутки экспонирования и составила 0,04263 г/(м³·ч). В случае применения защитного покрытия из полимочевины (К1) скорость равномерной коррозии снизилась до 0,00225 г/(м³·ч) (в 19 раз), для композиции на основе полимочевины и диоксида титана (К2) – до 0,00218 г/(м³·ч) (в 20 раз), для композиции на основе полимочевины и активированного угля (К3) – до 0,00212 г/(м³·ч) (в 20 раз), для композиции на основе полимочевины, активированного угля и диоксида титана (механическая смесь) (К4) – до 0,00079 г/(м³·ч) (в 54 раза), для композиции на основе полимочевины, активированного угля и диоксида титана (смесь, обработанная ультразвуком) (К5) – до 0,00085 г/(м³·ч) (в 50 раз), для композиции на основе полимочевины и шунгита (К6) – до 0,00157 г/(м³·ч) (в 27 раз), для композиции на основе полимочевины, диоксида титана и шунгита (механическая смесь) (К7) – до 0,00105 г/(м³·ч) (в 40 раз), для композиции на основе полимочевины, диоксида титана и шунгита (смесь, обработанная ультразвуком) (К8) – до 0,00099 г/(м³·ч) (в 43 раза).

Если же поставить защищенные и незащищенные образцы стали в одинаковые условия проведения эксперимента и сравнить значения скорости сероводородной коррозии через 100 суток экспонирования, то получатся следующие результаты.

Использование в качестве защитных покрытий разработанных составов позволило снизить скорость коррозии до 0,00163 г/(м³·ч) для композиции К1, 0,00122 г/(м³·ч) для композиции К2, 0,00116 г/(м³·ч) для композиции К3, 0,00061 г/(м³·ч) для композиции К4, 0,00066 г/(м³·ч) для композиции К5, 0,00111 г/(м³·ч) для композиции К6, 0,00080 г/(м³·ч) для композиции К7, 0,00100 г/(м³·ч) для композиции К8, т.е. в 26, 34, 36, 70, 64, 38 и 53 раза соответственно.

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.

Продуктами окисления сероводорода могут быть элементарная сера или ее диоксид [59]. 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. Микрофотографии образцов, покрытых защитными составами, непосредственно после экспонирования в лабораторной установке и после дальнейшей выдержки в вакуумном посту, полученные с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведены на рисунках 3.14 – 3.29.

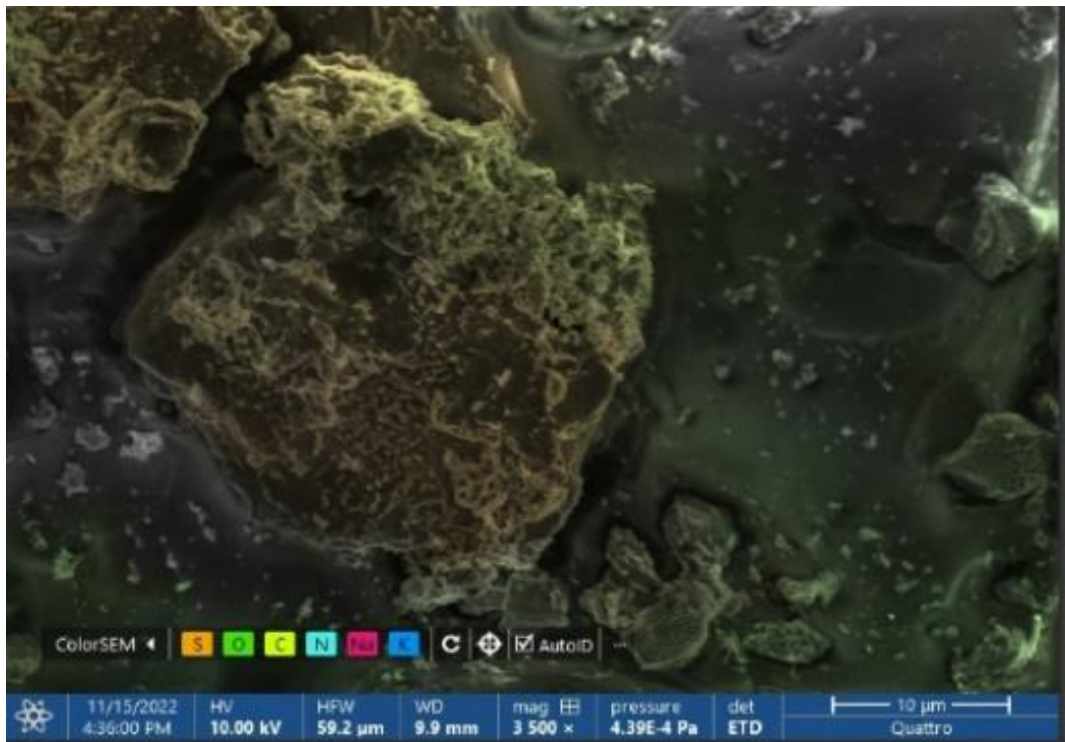


Рисунок 3.14 – Микрофотографии плёнки из полимочевины (K1), полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке



Рисунок 3.15 – Микрофотографии плёнки композитного материала K2, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке

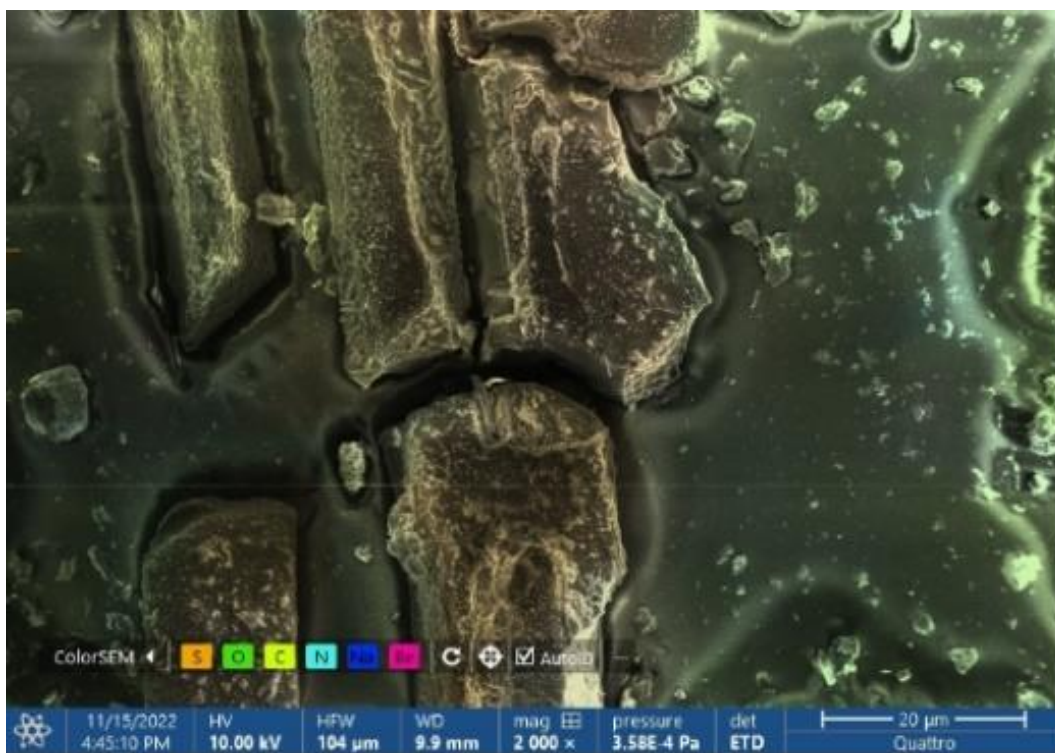


Рисунок 3.16 – Микрофотографии плёнки композитного материала К3, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке



Рисунок 3.17 – Микрофотографии плёнки композитного материала К4, полученная после методом СЭМ экспонирования в лабораторной установке

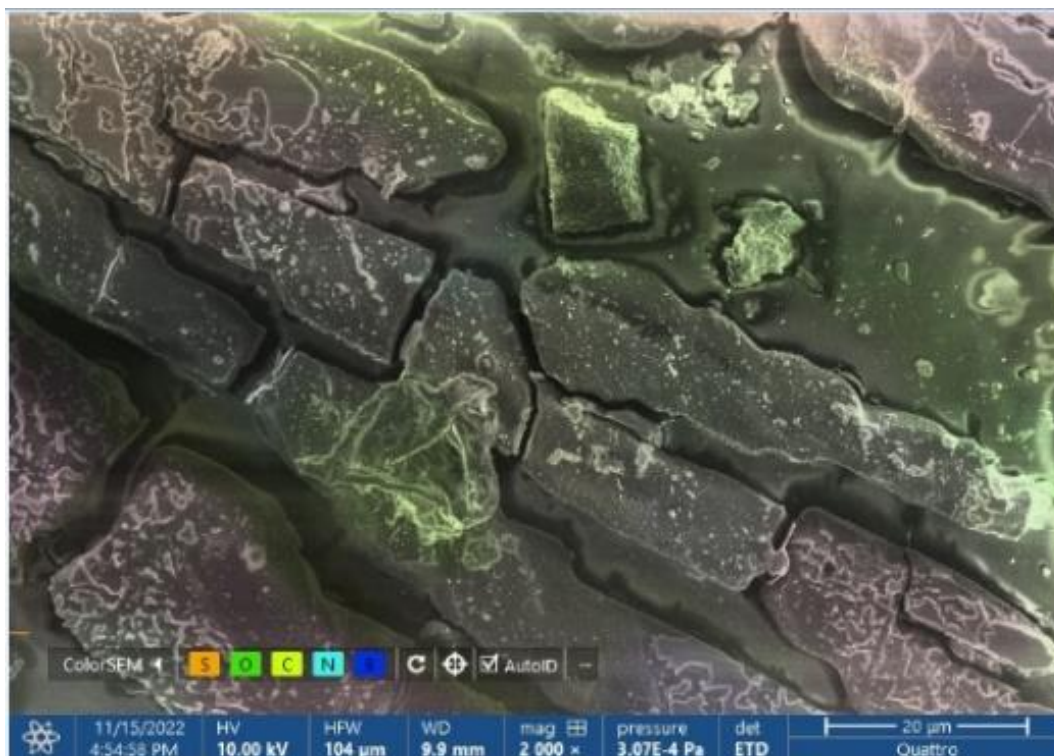


Рисунок 3.18 – Микрофотографии плёнки композитного материала К5, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке



Рисунок 3.19 – Микрофотографии плёнки композитного материала К6, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке



Рисунок 3.20 – Микрофотографии плёнки композитного материала K7, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке

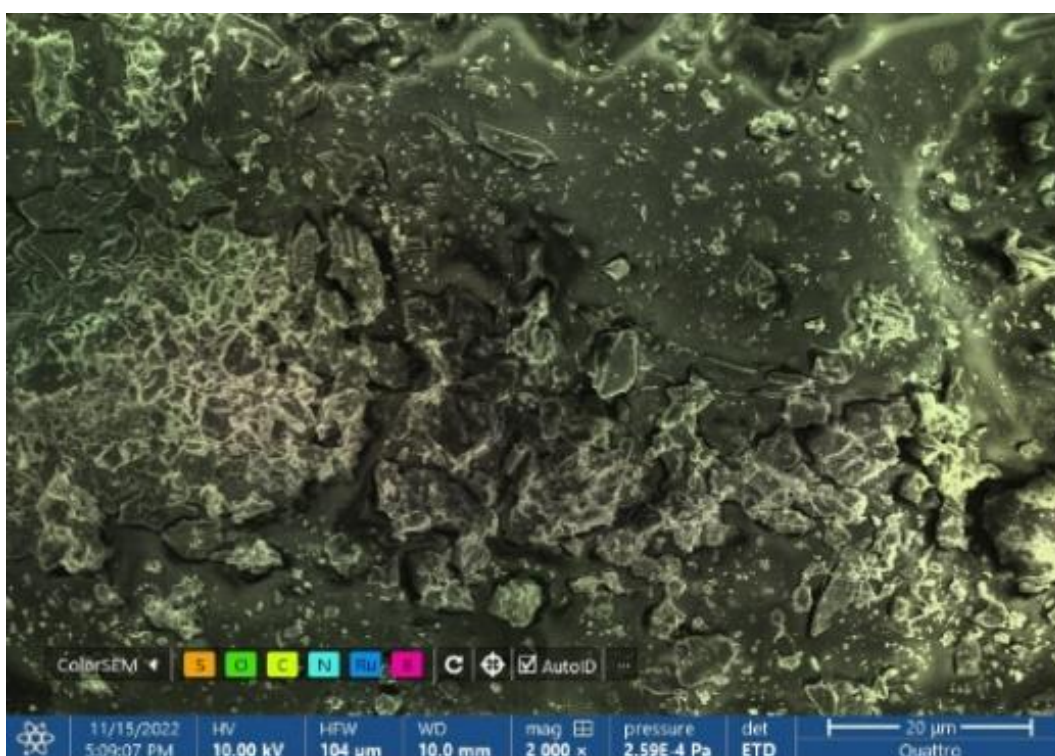


Рисунок 3.21 – Микрофотографии плёнки композитного материала K8, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке



Рисунок 3.22 – Микрофотографии плёнки из полимочевины (К1), полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке и последующей выдержке в вакуумном посту.

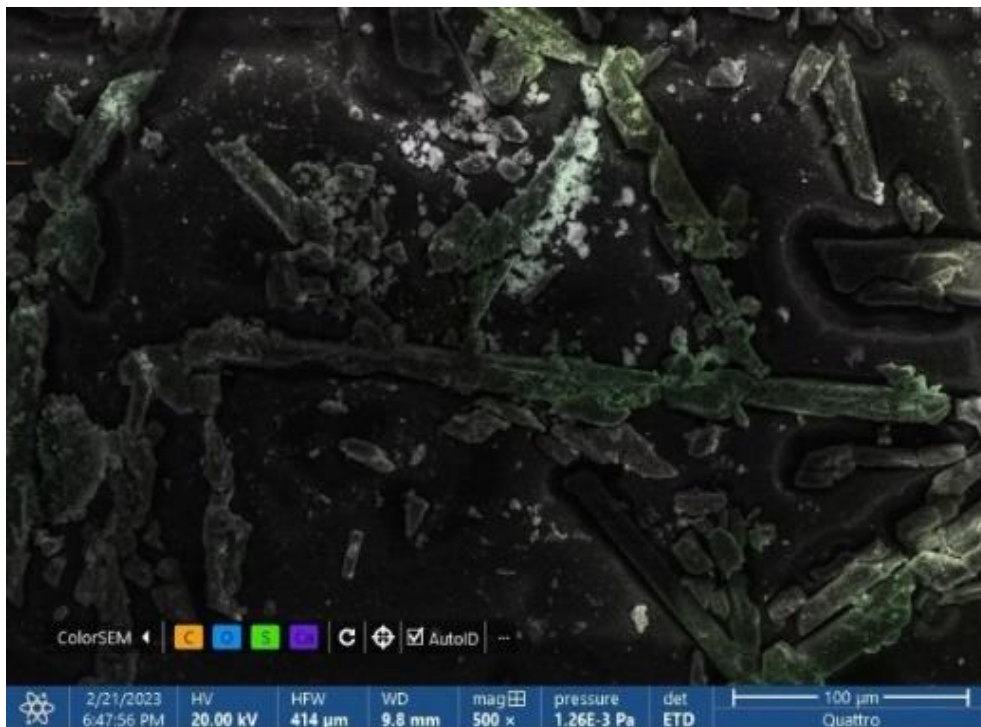


Рисунок 3.23 – Микрофотографии плёнки из композитного материала К2, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке и последующей выдержке в вакуумном посту.

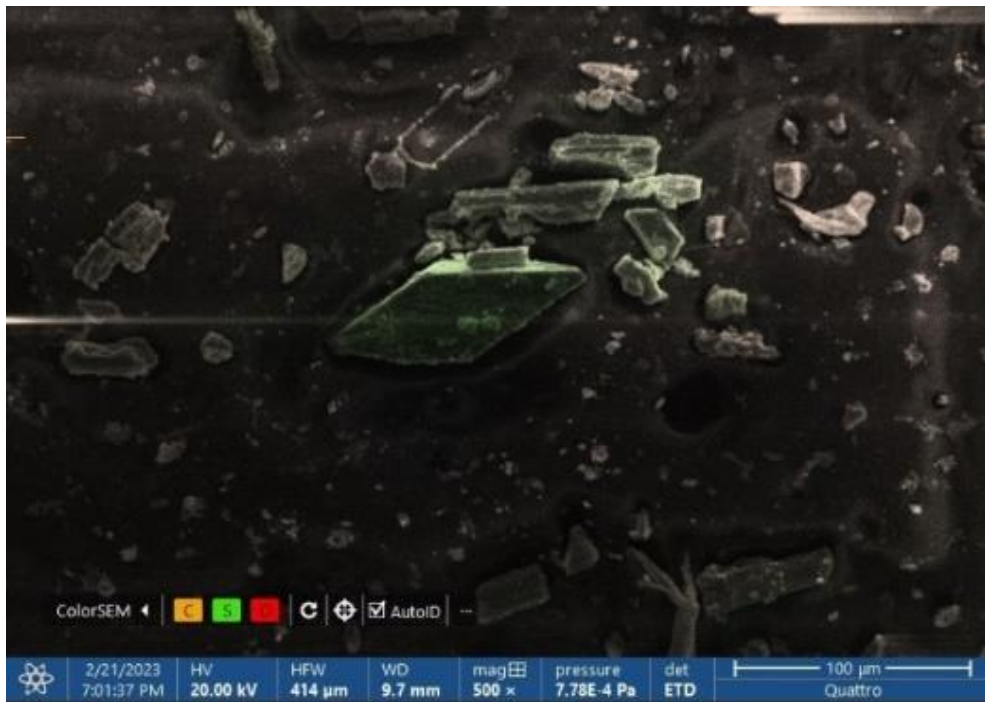


Рисунок 3.24 – Микрофотографии плёнки из композитного материала К3, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке и последующей выдержке в вакуумном посту.

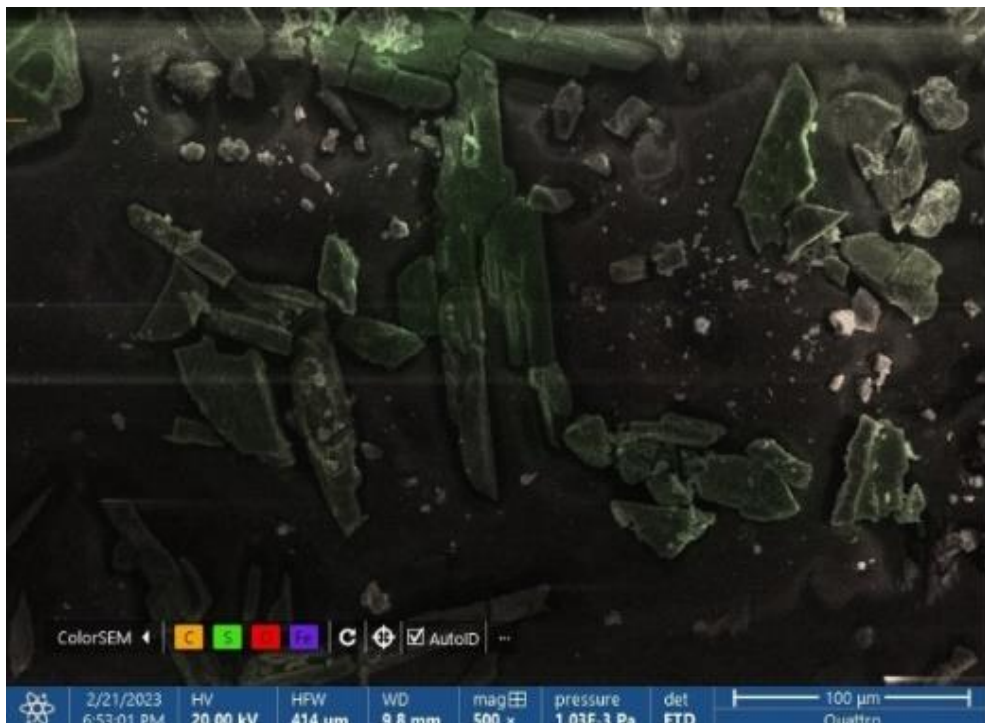


Рисунок 3.25 – Микрофотографии плёнки из композитного материала К4, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке и последующей выдержке в вакуумном посту.

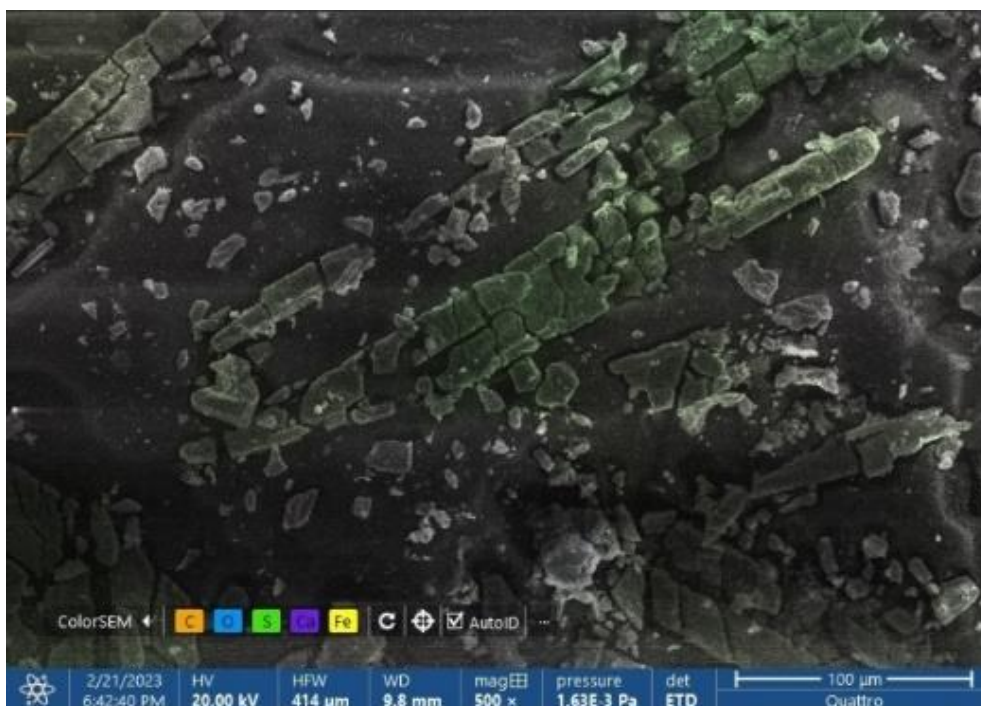


Рисунок 3.26 – Микрофотографии плёнки из композитного материала К5, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке и последующей выдержке в вакуумном посту.

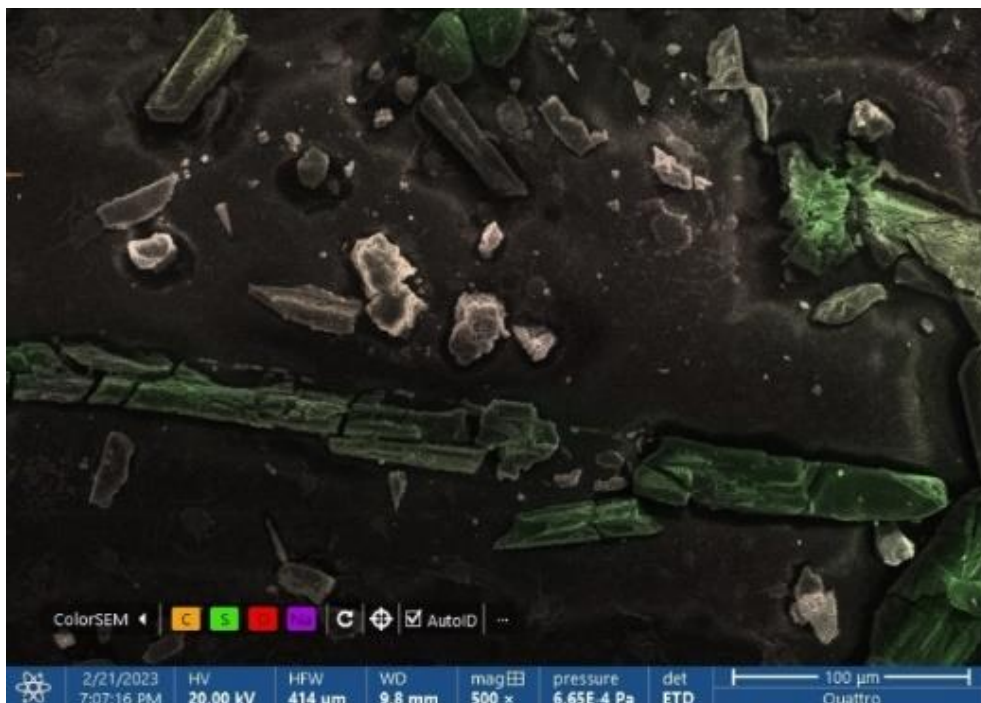


Рисунок 3.27 – Микрофотографии плёнки из композитного материала К6, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке и последующей выдержке в вакуумном посту.

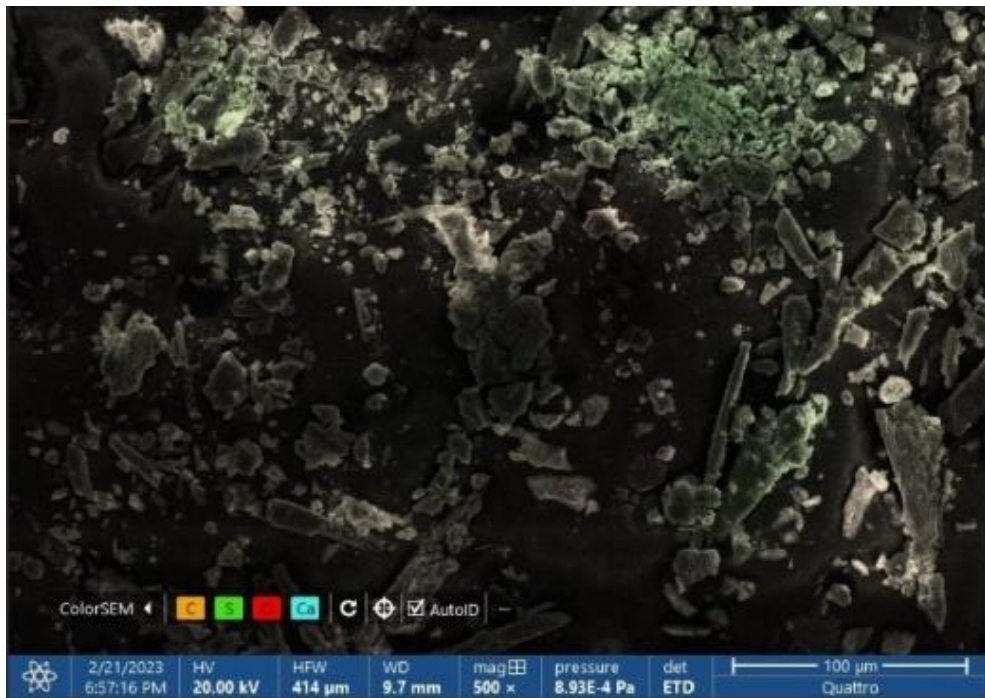


Рисунок 3.28 – Микрофотографии плёнки из композитного материала К7, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке и последующей выдержке в вакуумном посту.

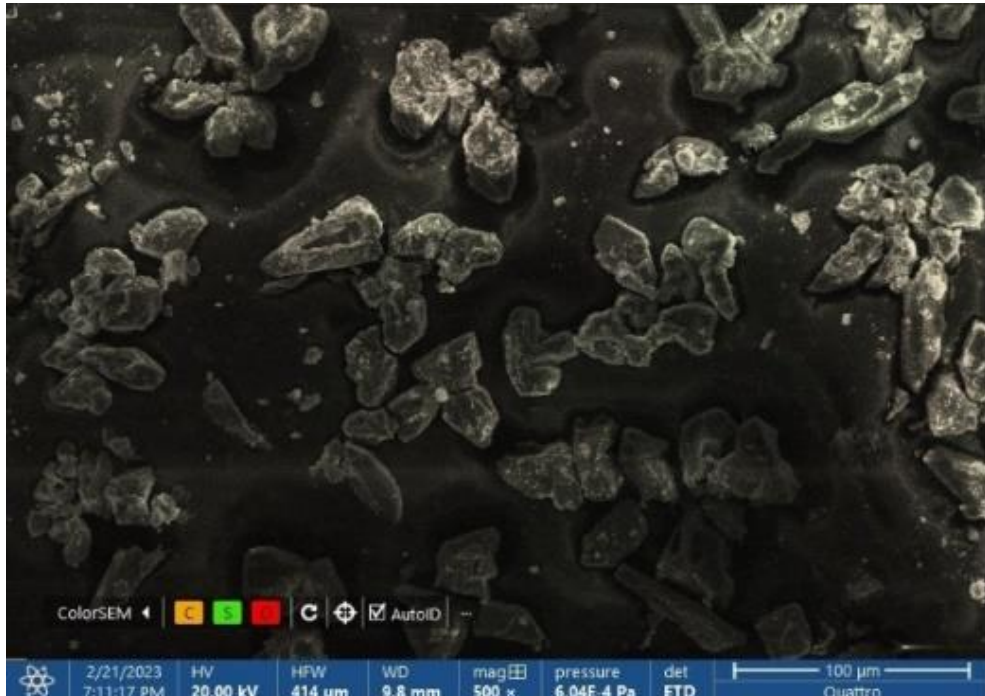


Рисунок 3.29 – Микрофотографии плёнки из композитного материала К8, полученная методом СЭМ после экспонирования в лабораторной установке и последующей выдержке в вакуумном посту.

Содержание серы в исследуемых пленках представлено в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Содержание серы в пленках

Композиция	Содержание S после экспонирования, масс. %	Содержание S после экспонирования и выдержки в вакууме, масс. %
K1	24,9	26,1
K2	30,0	23,2
K3	20,6	24,2
K4	10,4	15,9
K5	42,4	10,0
K6	17,4	25,1
K7	27,9	22,5
K8	12,2	26,6

Анализ данных, представленных в таблице 3.3, 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 K4 и K8, а максимальное в составе K5. 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 (K1). Наибольшее изменение содержания серы претерпел образец, покрытый составом K5. 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 K2 и K7, где в качестве наполнителя использовался диоксид титана и механическая смесь диоксида титана с шунгитом соответственно. Однако в отличие от композиции K5, 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 смесь 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.

3.4 Влияние технологии нанесения композитов на их адгезионные характеристики и равномерность распределения наполнителей

Прочность сцепления покрытия с подложкой является важной характеристикой, от которой зависит защитная способность материала [71]. Поэтому одна из задач, решаемых в рамках исследования, заключалась в определении усилия отрыва разработанных покрытий от стальной пластины.

Во всех видах испытаний в качестве материала образцов применялась малоуглеродистая сталь марки «СтЗсп». Выбор марки стали был обусловлен тем, что именно из такой стали производятся резервуары для хранения нефти и наиболее «богатых» сероводородом нефтепродуктов. Образцы готовились

размерами 100×40×4 мм. Подготовка образцов включала в себя очистку корд-щеткой с последовательным удалением жировых отложений путем обработки поверхности растворителем марки «Р4» (основные компоненты в составе: ацетон 26%, толуол 62%). Нанесение составов на стальные образцы производили методом окунания. Сушку производили в естественных условиях (средняя температура составила 20 °С) при относительной влажности воздуха 55-60% в течение суток.

Результаты определения адгезии, полученные методом отрыва, с использованием специально разработанного вспомогательного удерживающего устройства (рисунок 2.10) представлены на гистограмме (рисунок 3.30).

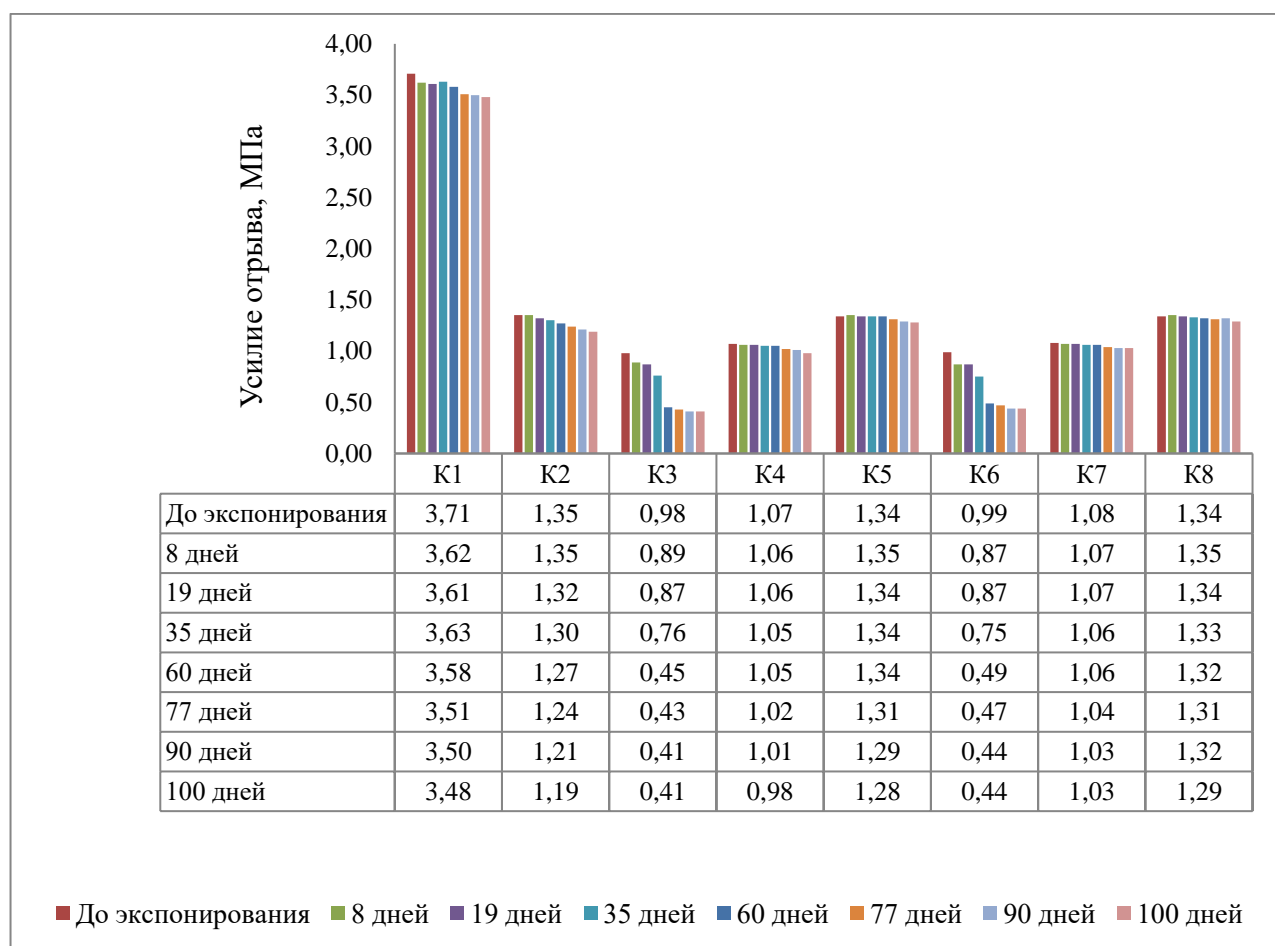


Рисунок 3.30 – Результаты испытаний прочности адгезии к подложке из стали марки СтЗсп композиций на основе полимочевины

В ходе анализа полученных результатов установлено, что внедрение действующих агентов в матрицу значительно снижает адгезию покрытий (с 3,71 МПа до 0,98 ÷ 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 окрашивания вертикальной стальной поверхности.

Нанесение защитного состава в 2 или более слоев представлялось логичным выходом из сложившейся ситуации. С целью не допустить увеличения общей толщины защитного покрытия и расхода материала на единицу площади поверхности, что привело бы к удорожанию покрытия в целом, в состав добавляли до 70 % по массе растворителя марки «Р4». Такой подход позволил снизить вязкость композиции и получить более тонкие слои без снижения защитных и физико-механических свойств покрытия.

Определение необходимого количества слоев, требующихся для достижения оптимального соотношения массы матрицы и наполнителя, производилось путем сравнения образцов с образцом-эталоном. Для визуализации в испытаниях в качестве образцов применялись пластиковые пластины белого цвета размерами 100×50 мм. Подготовка поверхности образцов заключалась в обезжиривании растворителем марки «Р4» и ручной обработке с использованием абразивной бумаги Р400 (размер зерна 28-40 мкм). Для нанесения был выбран состав на основе матрицы из полимочевины с добавлением 1 масс. ч. измельченного активированного угля. Добавление в полимочевину активированного угля придает составу черный цвет, что позволяет визуально

оценить наличие частиц, зафиксировавшихся в покрытии при высыхании. Нанесение составов на образцы производили методом окунания. Сушку каждого слоя производили при вертикальном расположении в естественных условиях (средняя температура составила 20 °С) при относительной влажности воздуха 55-60% в течение суток.

Образец-эталон был подготовлен путем нанесения одного слоя композитного состава по указанной технологии с тем отличием, что сушка эталона проходила при его горизонтальном расположении. Горизонтальное расположение образца при сушке не позволяло композитному составу стекать под действием силы тяжести, соответственно внедренный в матрицу наполнитель также оставался на поверхности пластины в необходимом количестве.

В результате серии экспериментов было установлено, что нанесение даже 5 слоев (с сушкой каждого слоя в указанных выше условиях) не придало экспериментальному образцу такого же равномерного распределения частиц действующего агента, как у эталона, а, следовательно, и оптимальное массовое соотношение наполнителя к матрице достигнуто не было. Вместе с тем было замечено, что нанесение второго слоя до момента полного высыхания первого значительно улучшает ситуацию. Поэтому на следующем этапе эксперимента был определен оптимальный временной интервал между нанесением слоев. Для этого было подготовлено 8 однотипных образцов, каждый из которых был покрыт одним слоем, содержащим 100 масс. ч. полимочевины с добавлением 70 масс. ч. растворителя (т.е. без добавления действующего агента). Второй слой защитного состава, представляющий собой 100 масс. ч. полимочевины, разбавленной 50 масс. ч. растворителя, с добавлением 1 масс. ч. наполнителя, наносился на «загрунтованный» образец через 10, 20, 30...80 минут. После полного высыхания образцов визуально определялась условная эффективность технологии методом сравнения экспериментальных образцов с образцом-эталонem. Наилучший эффект был достигнут при нанесении второго слоя через 40 минут после первого (рисунок 3.31). Установлено, что через 40 минут сушки покрытие перестает обладать текучестью, становится достаточно вязким и липким, что позволяет

получить оптимальное содержание и равномерное распределение наполнителя в композитном материале при нанесении всего двух слоев.

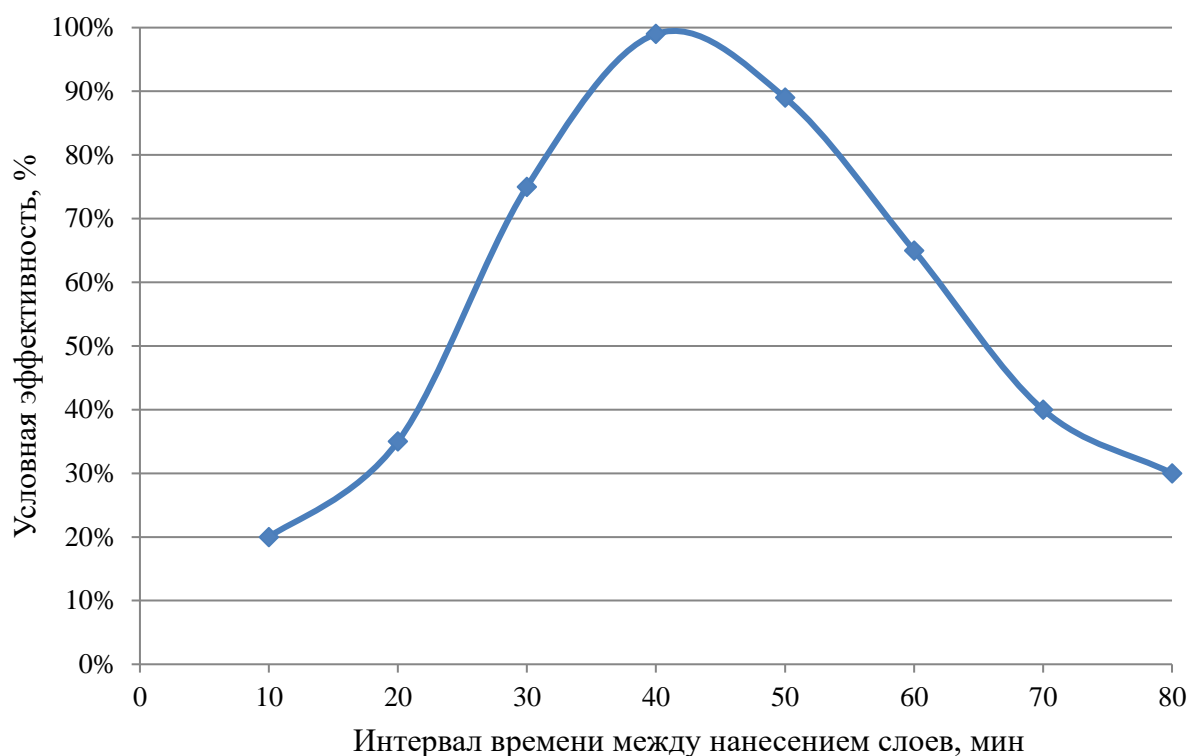


Рисунок 3.31 – Влияние времени нанесения второго слоя на равномерность распределения частиц наполнителя в композитном покрытии

Таким образом, 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 (действующего агента, например активированного угля);
5. Сушка в естественных условиях до полного завершения процесса поликонденсации защитного покрытия (не менее 3 суток).

Кроме визуального контроля качества, т.е. содержания и равномерности распределения наполнителя в матрице композитного состава, определяли толщину покрытия в 6 произвольных точках на каждом образце. Усредненные результаты измерений сведены в таблицу 3.4.

Таблица 3.4 – Составы защитных композитных покрытий

Толщина покрытия после полного высыхания, мкм				Интервал времени между нанесением слоев, мин
Количество и состав слоев				
Однослойное	Однослойное	Однослойное (эталон)	Двухслойное	
100 масс. ч. ПМ* 1 масс. ч. АУ	100 масс. ч. ПМ 70 масс. ч. Р4 1 масс. ч. АУ	100 масс. ч. ПМ 1 масс. ч. АУ	100 масс. ч. ПМ 70 масс. ч. Р4	0 10 20 30 40 50 60 70 80
			100 масс. ч. ПМ 50 масс. ч. Р4 1 масс. ч. АУ	
291	211	342	216	
			235	
			253	
			279	
			295	
			286	
			280	
			264	
251				

*Примечание: ПМ – полимочевина, Р4 – растворитель марки «Р4», АУ – березовый активированный уголь марки «БАУ-А».

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод о том, что в случае соблюдения предложенной выше технологии нанесения защитных составов толщина покрытия образца-эталона, подготовленного исключительно для сравнения, превосходит толщину двухслойного покрытия на 47 мкм. Толщина двухслойного покрытия сопоставима с толщиной однослойного покрытия без

использования растворителя (295 мкм и 291 мкм соответственно). Однако, следует отметить, что предлагаемая технология обеспечивает не только необходимую толщину пленки, но и более равномерное распределение наполнителя в ней.

Для оценки адгезионных характеристик ранее разработанных защитных составов (К1, К2, К3...К8, где состав К1 представляет собой полимочевину, смешанную с 70 масс. ч. растворителя без добавления наполнителей), нанесенных по предлагаемой технологии, были проведены испытания в соответствии с методикой определения адгезии методом отрыва (рисунок 3.32).

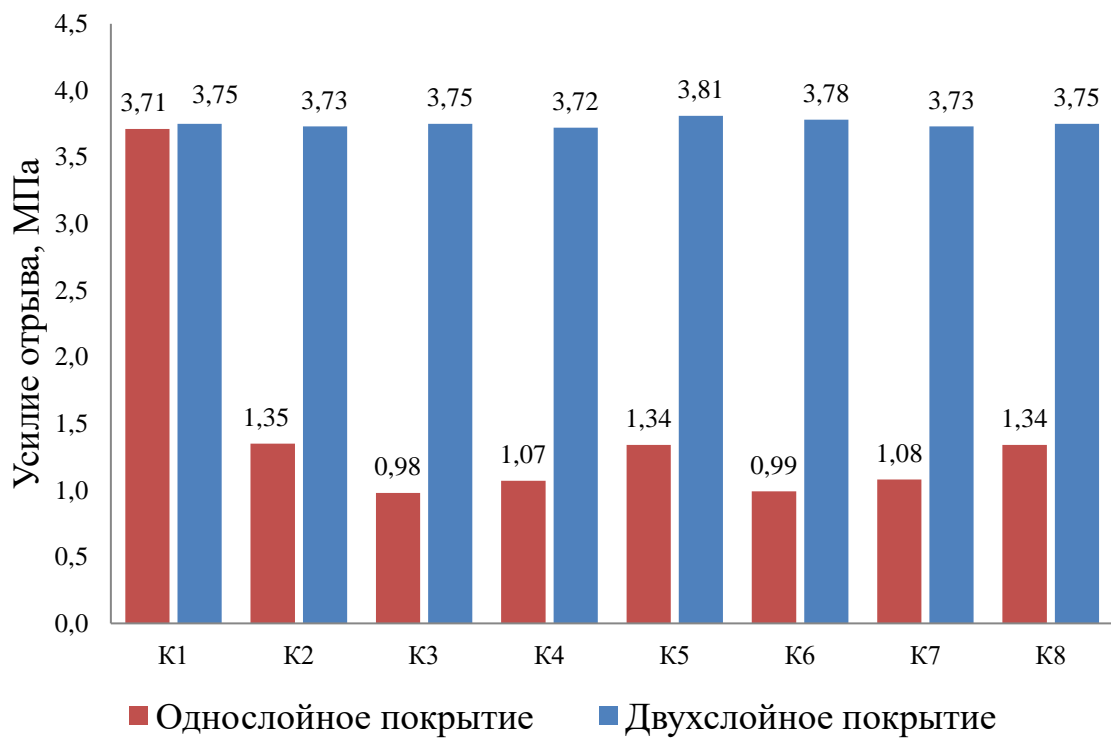


Рисунок 3.32 – Результаты испытаний прочности адгезии к подложке из стали марки СтЗсп композиций на основе полимочевины

Как было отмечено выше, при однослойном нанесении защитных составов внедрение действующих агентов значительно снижает адгезию покрытий. В случае нанесения двухслойного покрытия по предлагаемой технологии, негативное влияние наполнителя на адгезионные характеристики практически полностью нивелируется, 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.

Таким образом, предлагаемая технология нанесения композитных материалов на поверхность стали марки «СтЗсп» позволяет получить более равномерное распределение наполнителя в матрице и необходимую толщину покрытия, а также улучшает адгезионные характеристики разработанных композитов. Использование предлагаемого подхода позволяет внедрение большего количества наполнителя, что, в конечном счете, сможет обеспечить не только барьерную защиту стенок РВС, но адсорбционно-окислительную очистку паров нефти от серосодержащих соединений [70].

3.5 Математическое моделирование процессов влияния дефектов слоев на устойчивость разработанных покрытий к нагрузкам, возникающим в результате перепадов температур в процессе эксплуатации резервуаров

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 [114, 76]. 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 [85]. 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 [31]. 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 3.5.

Таблица 3.5 – Размеры и теплофизические характеристики слоев

Среда	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

Модель теплопередачи в трехслойной пластине является совокупностью систем дифференциальных уравнений. Данные уравнения описывают распределение полей температур в материале с различными теплофизическими характеристиками.

В общем случае задачи переноса теплоты и массы в трехслойной пластине могут быть представлены дифференциальными уравнениями в частных производных [114].

Такие уравнения имеют следующий вид (3.4) – (3.6):

$$\frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 T_1(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; 0 \leq x \leq \delta_{\text{лкм}}); \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial T_2(x)}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 T_2(x)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; \delta_{\text{лкм}} \leq x \leq \delta_{\text{ст}}); \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial T_3(x, \tau)}{\partial \tau} = a_3 \frac{\partial^2 T_3(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; \delta_{\text{ст}} \leq x \leq \delta_{\text{пм}}), \quad (3.6)$$

где: a – коэффициент температуропроводности;

τ – время;

T – температура;

δ – толщина слоя.

В качестве начальных условий определим, что температуры во всех точках расчетной области равны температуре окружающей среды (3.7).

$$T_1 = T_2 = T_3 = T_{\text{oc}} \quad (3.7)$$

Граничные условия на левой границе (3.8) и правой границе (3.9):

$$q_1 = \lambda_1 \frac{\partial T_1(x, \tau)}{\partial x} (x = 0); \quad (3.8)$$

$$\alpha_{oc}(T_3 - T_{oc}) = -\lambda_3 \frac{\partial T_3(x, \tau)}{\partial x}, \quad (3.9)$$

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

q_1 – тепловой поток от источника теплового излучения.

Решение поставленной задачи осуществлялось численным методом (методом конечных элементов). Для решения использовался программный продукт 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 $T_{oc} = 20$ °С.

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

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

Моделирования процессов теплопередачи в Agros2D не имеет значительных отличий от проведения аналогичных вычислений в других известных пакетах, реализующих численное решение методом конечных элементов [50]. Первым шагом заданы свойства задачи. Выбран тип координат и сетки конечных элементов. Подключено физическое поле «теплообмен» и определены общие характеристики исследуемого процесса.

Для анализа нестационарного процесса задано свойство «фиксированный шаг», а также время расчета и необходимое количество шагов. После этого в

препроцессоре программного продукта построена геометрическая модель трехслойной пластины с дефектом.

Для отдельных слоев пластины и воздушной прослойки в зоне дефекта заданы теплофизические характеристики материала. После формирования геометрической модели (рисунок 3.33) произведено наложение сетки конечных элементов (рисунок 3.34). Программный продукт автоматически адаптирует размер сетки в зоне расположения дефекта. Размер элементов сетки в зонах равномерного изменения температуры достигает 2 мм, тогда как у границ дефекта составляет от 0,05 до 1 мм.

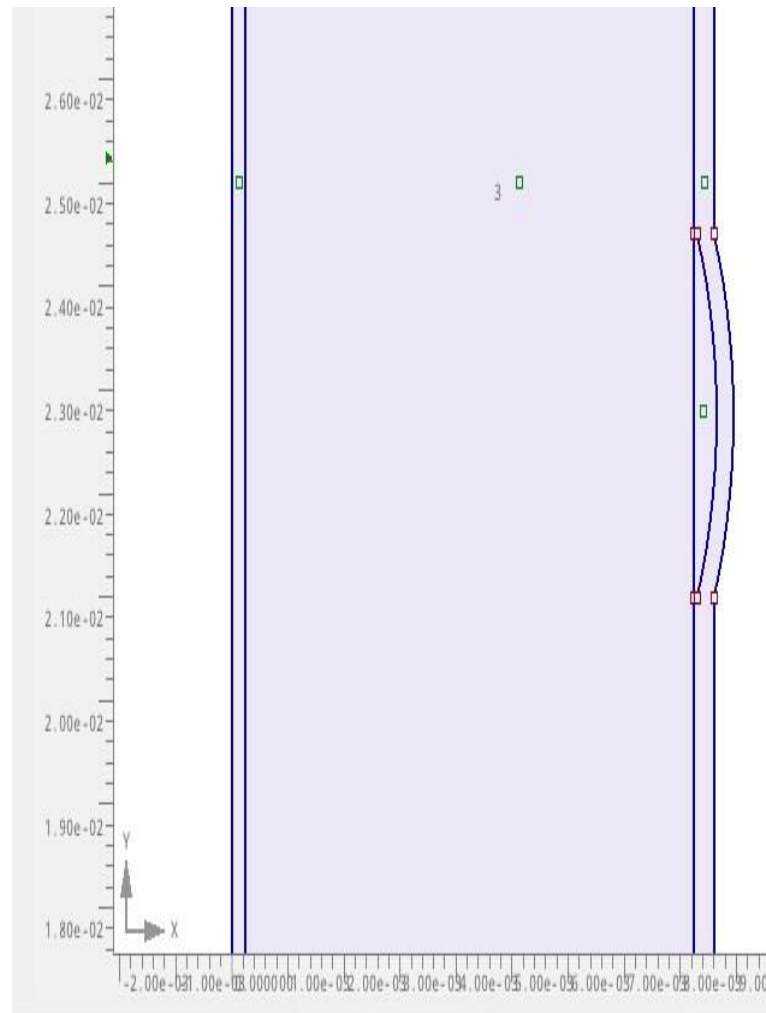


Рисунок 3.33 – Геометрическая модель трехслойной пластины в препроцессоре

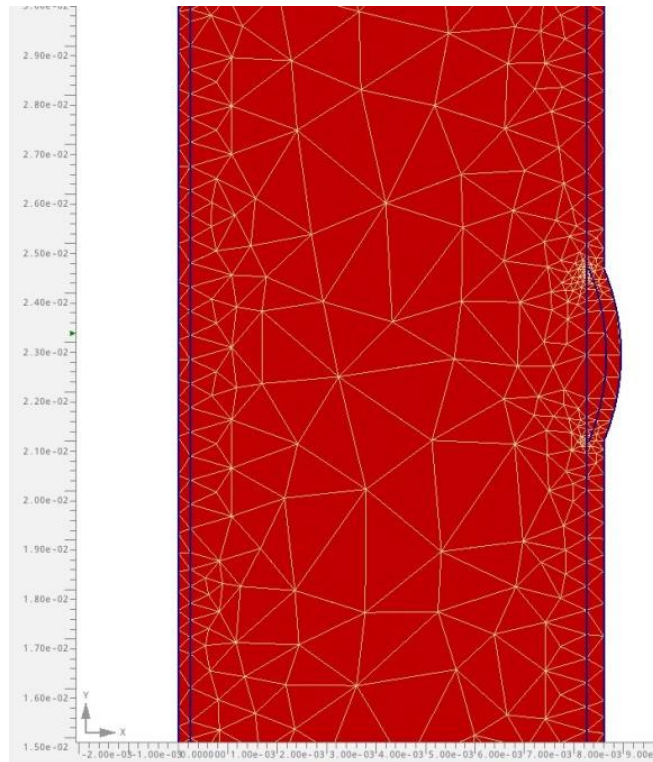


Рисунок 3.34 – Геометрическая модель трехслойной пластины с наложенной сеткой конечных элементов

В постпроцессоре отображается двумерная модель трехслойной пластины, имитирующей стенку РВС после окончания нагрева (рисунок 3.35)

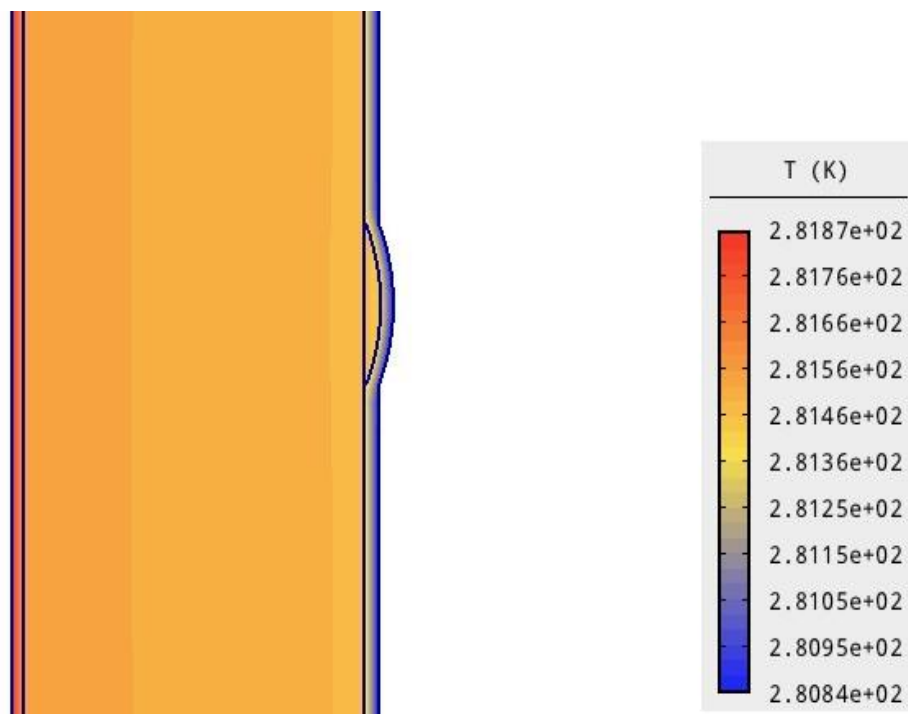


Рисунок 3.35 – Двумерная модель распределения температуры в пластине

Избыточное давление в воздушном пузыре, образовавшемся вследствие наличия дефекта слоя антикоррозионной защиты и внешнего нагрева пластины определяли по формуле (3.10):

$$P_{\text{и}} = P_0 \left(\frac{T_{\text{п}} - T_0}{T_0} \right), \quad (3.10)$$

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 (3.11), увеличения площади дефекта при нагреве не произойдет.

$$P_{\text{и}} < [P] \quad (3.11)$$

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

Напряжение в слое покрытия над пузырем определим, приняв пузырь за тонкостенную оболочку, равномерно нагруженную нормальным давлением [2] (3.12).

$$\sigma = \frac{P_{\text{и}} R}{2h} \quad (3.12)$$

где: $R = 3$ мм – радиус срединной поверхности в поперечном сечении оболочки;

$h = 0,3$ мм – толщина оболочки.

Так как выполняется условие (3.13), разрушения покрытия при нагреве не произойдет.

$$\sigma < [\sigma] \quad (3.13)$$

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

Выводы по главе 3

Таким образом, в третьей главе работы проведено исследование зависимости скорости коррозии стали СтЗсп от времени экспонирования в паровоздушном пространстве высокосернистой нефти; приведены обоснования методов получения наполнителей композиционных материалов, обладающих адсорбционно-окислительной активностью, их составляющих; приведены рецептуры 8 композиционных материалов.

Предложена технология нанесения композитных составов, позволяющая получить равномерность распределения действующего агента в матрице и необходимую толщину покрытия, а также практически полностью нивелировать негативное влияние наполнителя на адгезионные характеристики составов.

Проведена оценка защитных свойств разработанных композиционных материалов, математическое моделирование процессов влияния дефектов слоев на устойчивость разработанных покрытий к нагрузкам, возникающим в результате перепадов температур в процессе эксплуатации резервуаров.

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 пиррофорных 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 ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллин И., Вознесенский Э., Шарифуллин Ф. Методы структурных исследований материалов. Методы микроскопии: учебное пособие. Казань, 2014. 184 с.
2. Авдонин А. С. Прикладные методы расчета оболочек и тонкостенных конструкций. М.: Машиностроение, 1969. 402 с.
3. Агафонова Г.Л., Кожаева А.В. Опыт применения лакокрасочных материалов для противокоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования ОАО АНК «Башнефть» // Коррозия территории НЕФТЕГАЗ. 2012. №1(21). С. 24–28.
4. Азовцев А.Г. Защита оборудования для хранения прямогонного бензина и топочного мазута в условиях сероводородной коррозии: дис. ... канд. техн. наук: 2.6.18 / Азовцев Александр Григорьевич. Иваново, 2022. 149 с.
5. Азовцев А.Г., Сырбу С.А. Оценка защитных свойств акриловых покрытий от образования пиррофорных отложений в паровоздушной среде прямогонного бензина при различной концентрации сероводорода // Современные наукоемкие технологии- региональное приложение. 2020. № 2(62). С.90–96.
6. Азовцев А.Г., Сырбу С.А. Скорость коррозии стали марки «Сталь 3» в паровоздушной среде прямогонного бензина при различных концентрациях сероводорода // Современные проблемы гражданской защиты 2020. Вып. 3(36). С. 110–114.
7. Азовцев А.Г., Сырбу С.А., Таратанов Н.А. Определение скорости коррозии материала марки «Сталь 3» в паровоздушной среде топочного мазута М-100 // Современные проблемы гражданской защиты (Предыдущее название «Вестник Воронежского института ГПС МЧС России»). 2019. Вып. 2(31). С. 43–47.
8. Алгоритм выбора защитного покрытия трубопроводной арматуры в сероводородной среде / В.А. Давыдова, А.М. Зубарев, В.С. Болдырев [и др.] //

Необратимые процессы в природе и технике: Труды Одиннадцатой Всероссийской конференции: в 2 т. Т. 2. М., 2021. С. 63–66.

9. Алексеев М.В., Волков О.М., Шатров Н.Ф. Пожарная профилактика технологических процессов производств: учебник. М., 1986. 370 с.

10. Багатришвили З.В. Анализ современных технологий борьбы с коррозионной агрессивностью при эксплуатации скважин на месторождениях Западной Сибири: бакалаврская работа / З.В. Багатришвили; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Инженерная школа природных ресурсов (ИШПР), Отделение нефтегазового дела (ОНД); науч. рук. М.Р. Цибульникова. Томск, 2020.

11. Бакач В.А. Морская коррозия металлов: сущность, разновидности, особенности, факторы возникновения и протекания // Инновационные процессы в современной науке: материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. Нефтекамск, 2021. С. 16–27.

12. Боровская Л.В., Бейфус А.А., Эксаров И.С. Свойства и функции защитного покрытия трубопровода // Международный студенческий научный вестник. 2021. № 2. С. 198–198.

13. Бояров А.Н. Механизм формирования и защита от самовозгорания пирофорных отложений в вертикальных резервуарах (на примере ОАО «Самаранефтегаз»): автореф. дис.... канд. техн. наук / Бояров Антон Николаевич. Уфа, 2010.

14. Бурибаева З., Бурибаев А. Классификация коррозионных процессов // Журнал естественных наук. 2022. Т. 1. № 2(7). С. 28–33.

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

16. Габараев К.О. Резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов // Проблемы техносферной безопасности: сборник статей международной научно-практической студенческой конференции. Воронеж, 2019. С. 133–139.

17. Гиннэ С.В., Джураев Ш.Р. О почвенной коррозии металлов: теория вопроса // Инновационные процессы в современной науке: материалы

Международной (заочной) научно-практической конференции. Нефтекамск, 2019. С. 38–43.

18. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 2003. 479 с.

19. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Недра, 1976. 192 с.

20. ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013). Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом Х-образного надреза. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартиформ, 2014. 15 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 решетчатого надреза. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартиформ, 2014. 15 с.

23. ГОСТ 380-2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки (с Изменением № 1). Межгосударственный стандарт. М.: Стандартиформ, 2007. 16 с.

24. ГОСТ 6217-74. Уголь активированный древесный дробленый. Технические условия. Межгосударственный стандарт. М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. 8 с.

25. 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.

26. 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.: Стандартиформ, 2020. 20 с.

27. ГОСТ Р 9.907-2007 (ИСО 8407:1991). Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2020. 20 с.
28. ГОСТ Р. 12.3. 047-2012. Пожарная безопасность технологических процессов. М.: Стандартинформ, 2014.
29. ГОСТ 1510-84. Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2010. 8 с.
30. ГОСТ 17032-2010. Резервуары стальные горизонтальные для нефтепродуктов. Технические условия. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2011. 15 с.
31. ГОСТ 31385-2008. Резервуары вертикальные цилиндрические стальные для хранения нефти и нефтепродуктов. Технические условия. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2010. 56 с.
32. Гусев И.Н., Мулюкина О.А. Исследование возможных причин и последствий аварийных ситуаций на объектах нефтепереработки // закономерности и тенденции инновационного развития общества: сборник статей Международной научно-практической конференции: в 6 частях. Часть 1. Уфа, 2017. С. 116–119.
33. Дударев И.А. Снижение риска возникновения аварии на этапе подготовки газа // Альманах мировой науки. 2017. № 1-1. С. 50–52.
34. 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.
35. Захаров П.В. Строительство технологического трубопровода для транспортировки смеси бензина и пропан-бутана от Мыльджинского газоконденсатного месторождения с пунктом перегрузки на р. Васюган: дипломный проект / П.В. Захаров; Национальный исследовательский Томский

политехнический университет (ТПУ), Институт природных ресурсов (ИПР), Кафедра транспорта и хранения нефти и газа (ТХНГ). Томск, 2016.

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

37. Зибарев П.В., Зубкова Т.П. Экологическая безопасность полимерных строительных материалов. Анализ газовыделений // Экология промышленного производства. 2007. № 2. С. 27–33.

38. Зинеров Р. С. Разработка конструкции горизонтального прямого абсорбера для очистки газа при малых давлениях: дис. – Сибирский федеральный университет, 2017.

39. Золотов В.В., Аветов А.А. Коррозия металлов // Студенческая весна-2014: сборник тезисов докладов студенческой научно-практической конференции, посвященной 85-летию РГУПС. Краснодар, 2014. С. 26–30.

40. Ибатуллин И.Д., Карлова М.Д., Загидуллина Д.Р. Приборы и методы оценки качества покрытий // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2016. Т. 18. № 4-2. С. 291–296.

41. Изучение физико-химических свойств кислых компонентов природного и нефтяного газов / Ж.У. Нарзуллаев, А.А.У. Собиржонов, А.Р.У. Мадиев [и др.] // Вопросы науки и образования. 2017. № 2(3). С. 23-24.

42. Кагиров Р.Ф. Вертикальные цилиндрические резервуары: типы и характеристика // Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности: сборник научных статей по итогам десятой международной научной конференции. Часть 1. Казань, 2020. С. 117–119.

43. Калагина Ю.М. Статистика пожаров на объектах нефтегазовой отрасли // Омск: ОмГАУ. – 2017.

44. Кальченко О.П., Сауткина Т.Н. Причины коррозии газопроводов // Техническое регулирование в транспортном строительстве. 2020. № 4. С. 299–302.

45. Карницкая А.Н. Коррозия металлов // Инновации. Наука. Образование. 2021. № 32. С. 1204–1209.
46. Козлова И.И., Исмагилова З.Ф. Получение сероводорода и сульфанов в исследованиях процесса дегазации жидкой серы // Труды Грозненского государственного нефтяного технического университета им. академика М.Д. Миллионщикова. 2009. № 9. С. 124–128.
47. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Асс. «Пожнаука», 2004. Ч. 2. 774 с.
48. Коррозионные пиррофорные отложения как промоторы самовозгорания резервуаров с сернистой нефтью / Ю.А. Бейлин, Л.А. Нисельсон, И.Р. Бегишев [и др.] // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 3. С. 290–295.
49. Коррозия и защита металлов: учебно-методическое пособие / О.В. Ярославцева, Т.Н. Останина, В.М. Рудой [и др.]. Екатеринбург, 2015. 90 с.
50. Костылева Л.Ю. Моделирование нестационарной теплопередачи в многослойной биметаллической пластине // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника. 2022. Т. 22. № 3. С. 68–79.
51. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. Об ингибировании сероводородной коррозии стали летучими азотсодержащими основаниями // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 3. С. 244–249.
52. Кузнецова О.Н., Буряк А.В. Снижение пожарной опасности пиррофорных материалов в резервуарах для перевозки нефти и нефтепродуктов // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. 2019. Т. 1. № 10. С. 189–191.
53. Лебедев Н.С., Орлов А.В. Хранение нефти и газа // Наука через призму времени. 2022. №. 2 (59). С. 4.
54. Леонтьев Д.А. Особенности пожарной безопасности резервуарного парка хранения нефти и нефтепродуктов // Неделя науки-2019: сборник трудов конференции. Ставрополь, 2019. С. 340–340.

55. Лойша А.П., Иванов А.В. Атмосферная коррозия металлических конструкций // Традиции, современные проблемы и перспективы развития строительства: сборник научных статей. Гродно, 2020. С. 66–69.

56. Локальное окисление горячебрикетированного железа / Е.А. Гладкая, И.В. Коливушка, М.С. Сидоров [и др.] // Молодые учёные России: сборник статей IV Всероссийской научно-практической конференции. Пенза, 2020. С. 39–42.

57. Лосева М.В., Забываев С.А., Воробьев И.В. Влияние коррозии трубопроводов (нефте-и газопроводов) на экологию // Объектно-пространственное проектирование уникальных зданий и сооружений: сборник материалов I научно-практического форума «SMARTBUILD», к 100-летию строительного образования в Ивановской области и создания инженерно-строительного факультета Иваново-Вознесенского политехнического института. Иваново, 2018. С. 143–148.

58. Лыков Е.А., Минаева А.А. Организация перевозок серы на путях необщего пользования // Наука и образование транспорту. 2013. № 1. С. 84–85.

59. Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Сернистые соединения углеводородного сырья: учебно-методическое пособие. Казань, 2015. 36 с.

60. Макаренко В.Д., Беляев О.В., Огудова Е.В. Выявление разрушения образцов стали резервуара для хранения нефти в результате коррозионной трещиностойкости // Проблемы функционирования систем транспорта: сборник трудов конференции. Тюмень, 2010. С. 220–221.

61. Малинин В.Р. Теоретические основы оценки и способы снижения техногенной опасности резервуарного хранения нефти и нефтепродуктов: дис. ...д-ра техн. наук / Малинин Владимир Романович. СПб, 2005. 243 с.

62. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Образование нефтяных и газовых месторождений // Литология и полезные ископаемые. 2008. № 5. С. 505–521.

63. Матузко И.А. Определение pH почвы в мобильном коррозионном мониторинге: бакалаврская работа / И.А. Матузко; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт

неразрушающего контроля (ИНК), Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности (ЭБЖ); науч. рук. Т.А. Раденков. Томск, 2017.

64. Медведев А.Д., Щучкина Н.В., Борисова Н.Ф. Характеристика агрессивности сред – основание для разработки классификатора сред на примере исследований в НГДУ «Октябрьскнефть» и НГДУ «Кенкиякнефть» // Территория Нефтегаз. 2008. № 4. С. 44–53.

65. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа: учеб. пособие для вузов нефтегазового профиля. М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. 312 с.

66. Миннихметов В.А. Эффективный способ дезактивации пиррофорных сульфидов в технологической установке реактора гидроочистки // Студенческие научные исследования: сборник статей III Международной научно-практической конференции. Пенза, 2020. С. 9–12.

67. 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. – 2021. – С. 233-238.

68. Митрофанов А.С., Сырбу С.А. Исследование скорости коррозии стали марки Ст3сп 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.

69. 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.

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

71. 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 пиррофорных отложений // Современные проблемы гражданской защиты. 2022. Вып. 4(45). С. 93–98.

72. 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.

73. Мосин О., Игнатов И. Минерал шунгит. Структура и свойства // Наноиндустрия. 2013. № 3. С. 32–39.

74. Мухаметшин М.М., Рогачев М.К. Повышение эффективности эксплуатации нефтепромысловых систем на месторождениях сероводородсодержащих нефтей: дис.... канд. техн. наук / Мухаметшин Мусавир Мунавирович. Уфа, 2001. 154 с.

75. Обеспечение безопасности технологических трубопроводных систем на предприятиях нефтегазового комплекса / Н.Х. Абдрахманов, А.А. Турдыматов, К.Н. Абдрахманова [и др.] // Нефтегазовое дело. 2015. Т. 13. № 4. С. 254–260.

76. Определение параметров дефекта расслоения биметаллической пластины посредством активного теплового неразрушающего контроля / О. В. Логиновский, Л.Ю. Костылева, А.А. Максимов [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника. 2021. Т. 21. № 4. С. 37–51.

77. Основы обеспечения пожаровзрывобезопасности современных инновационных способов предремонтной подготовки технологического

оборудования / В.П. Назаров, Я.В. Коротовских, С.А. Швырков [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2016. Т. 25. № 10. С. 41–47.

78. Перельгин Ю.П., Лось И.С., Киреев С.Ю. Коррозия и защита металлов от коррозии: учеб. пособие для студентов технических специальностей. 2-е изд., доп. Пенза : Изд-во ПГУ, 2015. 88 с.

79. Петрилин Д.А., Реформатская И.И. Коррозионные пиррофорные отложения на поверхности нефтяных резервуаров как источник возникновения пожаров // Молодые ученые в решении актуальных проблем безопасности: сборник материалов XI Всероссийской научно-практической конференции. Железногорск, 2022. С. 61–63.

80. Пожарная безопасность технологических установок нефтеперерабатывающих заводов: учебник / Р.М. Султанов, Ф.Ш. Хафизов, И.Ф. Хафизов [и др.]. Уфа: УНПЦ «УГНТУ», 2021. 189 с.

81. Природные оксогидроксиды железа и марганца в качестве сорбента для очистки нефтяных газов от сероводорода / Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова, Е.Е. Сироткина [и др.] // Химия нефти и газа: Материалы IX Международной конференции. Томск, 2015. С. 747–750.

82. Проблемы защиты от коррозии при эксплуатации трубопроводных систем и оборудования нефтегазовой отрасли / К.Н. Абдрахманова, И.А. Дягилев, Н.Х. Абдрахманов [и др.] // Безопасность техногенных и природных систем. 2020. № 3. С. 39–46.

83. Промысловая очистка нефтей от сероводорода и меркаптанов / А.М. Мазгаров, А.Ф. Вильданов, Ф.А. Коробков [и др.] // Экспозиция Нефть Газ. 2015. № 5 (44). С. 71–74.

84. Разработка композиции на основе полимочевины с увеличенным сроком жизни / С.В. Романов, О.А. Ботвинова, Е.А. Тимаков [и др.] // Тонкие химические технологии. 2021. № 16(2). С. 176–183.

85. РД-05.00-45.21.30-КТН-005-1-05. Правила антикоррозионной защиты резервуаров. М., 2005.

86. Родин М.Ю., Шириев А.Р., Жигайлова Н.И. Особенности эксплуатации средств измерений в условиях с повышенным содержанием агрессивных компонентов // Газовая промышленность. 2019. № S2 (786). С. 136–139.

87. Руководящий документ: 413160-01-01297858-02. Правила антикоррозионной защиты резервуаров. – Москва: АО ВНИИСТ, 2002. – 41 с.

88. Савенок О.В., Березовский Д.А., Кусов Г.В. Закономерности и изменения свойств нефти и газа в залежах и месторождениях // Булатовские чтения. 2019. Т. 1. С. 114–119.

89. Салохиддинов Ф.А., Касимова А.Е. Коррозионные процессы в оборудовании аминовой очистки природного газа // Аллея науки. 2021. Т. 1. № 6. С. 295–299.

90. Свирид К.А. Пожарная безопасность при освоении, добыче и транспортировке ресурсов Севера и Арктического региона // Север и Арктика в новой парадигме мирового развития. Лузинские чтения-2016. Апатиты, 2016. С. 226–231.

91. Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии / Под общ. ред. И.В. Семеновой. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 376 с.

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

93. СП 155.13130.2014. Склады нефти и нефтепродуктов. Требования пожарной безопасности: Приказ МЧС РФ от 26.12.2013 г. № 837. Введ. 26.12.2013 г. [Электронный ресурс]. URL: <https://mchs.gov.ru/>. Доступ из справ. -правовой системы «Консультант Плюс».

94. Специальные методы измерения физических величин: учебное пособие / А.В. Федоров, А.В. Баранов, А.П. Литвин [и др.]. СПб.: НИУ ИТМО, 2014. 130 с.

95. Старчиков С.С. Магнитные, структурные и электронные свойства наночастиц сульфидов и оксидов железа с различной кристаллической структурой: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Старчиков Сергей Сергеевич. М., 2015.

96. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В. Биоповреждение строительных материалов // Строительные материалы. 2015. № 5. С. 5–9.

97. Строительные нормы и правила: СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозии / Госстрой СССР. – Москва: ЦИТП Госстроя СССР, 1986. – 48 с.

98. Строительные нормы и правила: СНиП 3.04.03-85. Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии / Госстрой СССР. – Москва: ЦИТП Госстроя СССР, 1989. – 32 с

99. Тарасов М.С., Кузнец Е.А. Особенности электрохимической коррозии металлов // Молодежь и наука: шаг к успеху: сборник научных статей Всероссийской научной конференции перспективных разработок молодых ученых: в 3-х томах. Том 3. Курск, 2017. С. 235–238.

100. Текушин Д.В., Власова О.С. Пожарная безопасность объектов нефтегазового комплекса: учебное пособие. Волгоград, 2018. 93 с.

101. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон Российской Федерации: от 22.07.2008 № 123-ФЗ. М.: Кодекс, 2021. 144 с.

102. Торможение коррозии и наводороживания углеродистой стали рядом ингибиторов в слабокислых средах, содержащих H_2S и CO_2 / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, Я.Р. Ким [и др.] // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 12. С. 1993–2001.

103. Тудакова Н.М. Фреттинг-коррозия и конструкторско-технологические способы ее предотвращения // Труды 19-го международного научно-промышленного форума «Великие реки-2018». Нижний Новгород, 2018.

104. Феодосьев В.И. О температурных расширениях: лекция-беседа [Электронный ресурс]. URL: <https://prosopromat.ru/lekcii-besedy-izbrannye.html>.

105. Фесенко Л.Н. Научное обоснование, разработка технологий очистки и дальнейшего использования вод, содержащих йод, бром, сероводород: дис. д-ра техн. наук / Фесенко Лев Николаевич. М., 2004. 377 с.

106. Харлашкина И.А. Анализ причин возникновения дефектов при эксплуатации резервуаров вертикальных стальных типа РВС-20000м³ и технологии их ремонта: дипломный проект / И.А. Харлашкина; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт природных ресурсов (ИПР), Кафедра транспорта и хранения нефти и газа (ТХНГ); науч. рук. Л.А. Саруев. Томск, 2016.

107. Цой Б.А. Повышение эффективности эксплуатации скважин в условиях коррозионной агрессивности на месторождениях Западной Сибири. – 2023.

108. Чижикова Ю.И. Блочно-модульные установки очистки природного и попутного нефтяного газа от сероводорода // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2008. № 2. С. 56–58.

109. Швырков С.А. Пожарная безопасность технологических процессов. М.: Академия ГПС МЧС России, 2012. 388 с.

110. Шевелева Т. А., Коркишко А. Н. Техничко-экономическое обоснование применения лакокрасочных и металлизационных покрытий для антикоррозионной защиты резервуаров вертикальных стальных //Фундаментальные исследования. – 2016. – №. 12-5. – С. 1018-1023.

111. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов: учебное пособие. М.: Металлургия, 1981. 216 с.

112. Экологически безопасный метод утилизации ёмкостей хранения одоранта природного газа / Д.А. Неретин, К.Ю. Шабанов, В.А. Субботин [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 5-3. С. 822–827.

113. Юрьев В.И. Оценка пожарной опасности «дыханий» резервуаров вертикальных стальных с бензином // Технологии техносферной безопасности. 2016. № 3. С. 128–133.

114. Ячиков И.М., Логунова О.С., Портнова И.В. Математическое моделирование теплофизических процессов. Магнитогорск: МГТУ, 2004. 175 с.

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), pp. 1669–1683.

117. 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, vol. 128, pp. 125-134. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5884-x>.

118. 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, vol. 38, pp. 156–162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.09.009>.

119. 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, pp. 1–10. URL: DOI: 10.1016/j.jlp.2014.10.003.

120. 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. vol. 21, pp. 715–719. URL: DOI: 10.1007/s11771-014-1993-5.

121. 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, vol. 143, pp. 386-394. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.001>.

122. Hughes, R.I. Is pyrophoric iron sulfide a possible source of ignition? / R.I. Hughes, T.D. Morgan, R.W. Wilson. *Nature*, 1974, vol. 248, p. 670.

123. 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, vol. 255, pp. 1–8. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115816>.

124. 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, vol. 29, pp. 1922-1931. DOI: 10.1080/10916460903585949.

125. 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, vol. 19, pp. 354-359.

126. Stumm, W. Iron Sulfide Oxidation and the Chemistry of Acid Generation / W. Stumm, J.J. Morgan. *Aquatic chemistry*: New York, Wiley-Interscience, 1981.

127. Sullivan, P. Iron Sulfide Oxidation and the Chemistry of Acid Generation / P.J. Sullivan, J.L. Yelton, K.J. Reddy. *EnvironGeolWaterSci*, 1988, vol. 3(11), pp. 289–295.

128. Walker, R. Pyrophoric oxidation of iron sulphide / R. Walker, A.D. Steele, T.D.B. Morgan. *Surface and Coatings Technology*, 1988, vol. 34, pp. 163–175. DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90078-3](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90078-3).

129. Walker, R. The formation of pyrophoric iron sulphide from rust / R.Walker, A.D. Steele, T.D.B. Morgan. *Surface and Coatings Technology*, 1987, vol. 31, pp. 183–197. DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(87\)90071-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(87)90071-5).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**РЕЗУЛЬТАТЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ОБРАЗЦОВ СТАЛИ
ПРИ ЭКСПОНИРОВАНИИ В ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ**

Результаты гравиметрических испытаний образцов стали ст3сп, экспонировавшихся в лабораторной установке (в паровоздушной среде нефти при концентрации сероводорода 2 % об.) без учета последующей статистической обработки представлены в таблицах П.1.1. – П.1.7. Состав композиционных защитных покрытий приведен в таблице 3.1 (раздел 3.2). Все образцы окрашивались по технологии, описанной в разделе 3.4 настоящей работы.

Таблица П.1.1 – Масса образцов при экспонировании на протяжении 192 часов.

		Масса образца, г									
		Порядковый номер композиции									
		К0	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7	К8	
Порядковый номер образца	1	Незащищенный образец	11,9270	12,0871	12,2640	12,1941	12,0245	11,9617	12,4308	11,9909	12,1203
		Защищенный	-	12,2695	12,4572	12,3759	12,2064	12,1578	12,6061	12,1632	12,2692
		После экспонирования	11,9345	12,2739	12,4622	12,3794	12,2167	12,1645	12,6128	12,1711	12,2758
		После экспонирования и сушки	11,9350	12,2703	12,4585	12,3753	12,2129	12,1616	12,6095	12,1674	12,2712
	2	Незащищенный образец	11,9574	12,0083	12,4803	12,0555	12,0918	12,1447	12,3503	11,9235	12,1001
		Защищенный	-	12,1952	12,6811	12,2371	12,2746	12,3360	12,5272	12,0958	12,2796
		После экспонирования	11,9642	12,1981	12,6877	12,2402	12,2779	12,3417	12,5371	12,1025	12,2861
		После экспонирования и сушки	11,9637	12,1947	12,6833	12,2360	12,2737	12,3381	12,5335	12,0987	12,2818
	3	Незащищенный образец	12,3323	11,8407	11,7591	12,1969	12,2044	11,9997	11,7240	12,0125	11,6424
		Защищенный	-	12,0237	11,9546	12,3791	12,3966	12,1936	11,9246	12,1848	11,8249
		После экспонирования	12,3407	12,0275	11,9582	12,3827	12,4003	12,1982	11,9320	12,1918	11,8316
		После экспонирования и сушки	12,3410	12,0233	11,9539	12,3784	12,3960	12,1952	11,9283	12,1881	11,8276
	4	Незащищенный образец	12,1447	12,1073	11,8882	12,3018	12,6505	11,6664	12,2761	12,6044	12,4394
		Защищенный	-	12,2937	12,0740	12,4866	12,8296	11,8619	12,4888	12,7767	12,5901
		После экспонирования	12,1509	12,2990	12,0789	12,4899	12,8329	11,8665	12,4952	12,7851	12,5959
		После экспонирования и сушки	12,1513	12,2950	12,0744	12,4853	12,8287	11,8633	12,4910	12,7809	12,5919
	5	Незащищенный образец	11,7208	12,1456	12,1316	11,6898	12,4146	12,1602	11,5625	12,1561	11,8763
		Защищенный	-	12,3336	12,3226	11,8712	12,5929	12,3567	11,7737	12,3284	12,0004
		После экспонирования	11,7273	12,3364	12,3280	11,8745	12,5960	12,3612	11,7815	12,3358	12,0065
		После экспонирования и сушки	11,7283	12,3328	12,3241	11,8696	12,5921	12,3575	11,7780	12,3319	12,0022

Таблица П.1.2 – Масса образцов при экспонировании на протяжении 456 часов.

		Масса образца, г									
		Порядковый номер композиции									
		К0	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7	К8	
Порядковый номер образца	1	Незащищенный образец	12,2772	12,0030	12,2116	12,2991	11,9406	11,8683	11,4115	12,2436	12,4525
		Защищенный	-	12,1854	12,4048	12,4809	12,1225	12,0644	11,5868	12,4159	12,6014
		После экспонирования	12,3124	12,1833	12,4034	12,4773	12,1154	12,0565	11,5895	12,4052	12,5917
		После экспонирования и сушки	12,3098	12,1814	12,4017	12,4752	12,1135	12,0550	11,5677	12,4032	12,5898
	2	Незащищенный образец	12,4179	11,9473	12,5044	12,1257	11,6433	11,9450	12,0449	11,9571	12,0042
		Защищенный	-	12,1342	12,7052	12,3073	11,8261	12,1363	12,2218	12,1294	12,1837
		После экспонирования	12,4514	12,1343	12,6942	12,3048	11,8203	12,1263	12,2160	12,1218	12,1829
		После экспонирования и сушки	12,4506	12,1324	12,6925	12,3028	11,8187	12,1245	12,2137	12,1198	12,1813
	3	Незащищенный образец	12,3387	12,3098	12,4073	12,7346	11,6922	11,9618	12,0255	12,1379	12,0145
		Защищенный	-	12,4928	12,6028	12,9168	11,8844	12,1557	12,2261	12,3102	12,1970
		После экспонирования	12,3604	12,4922	12,6014	12,9169	11,8756	12,1395	12,2171	12,3075	12,1967
		После экспонирования и сушки	12,3571	12,4901	12,5996	12,9150	11,8737	12,1378	12,2153	12,3039	12,1949
	4	Незащищенный образец	12,1080	11,6087	11,8100	11,5749	12,0251	11,8642	12,6325	12,3028	11,6517
		Защищенный	-	11,7951	11,9958	11,7597	12,2042	12,0597	12,8452	12,4751	11,8024
		После экспонирования	12,1323	11,7948	11,9802	11,7434	12,1949	12,0488	12,8394	12,4687	11,8089
		После экспонирования и сушки	12,1306	11,7932	11,9776	11,7705	12,1932	12,0466	12,8376	12,4666	11,8067
	5	Незащищенный образец	12,1746	11,7782	12,4477	12,0519	11,9476	12,0314	12,2017	11,9013	12,3405
		Защищенный	-	11,9662	12,6387	12,2333	12,1259	12,2279	12,4129	12,0736	12,4646
		После экспонирования	12,1815	11,9648	12,6422	12,2286	12,1250	12,2222	12,4199	12,0669	12,4826
		После экспонирования и сушки	12,1812	11,9631	12,6400	12,2266	12,1231	12,2203	12,4171	12,0648	12,4803

Таблица П.1.3 – Масса образцов при экспонировании на протяжении 840 часов.

		Масса образца, г									
		Порядковый номер композиции									
		К0	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7	К8	
Порядковый номер образца	1	Незащищенный образец	11,9723	11,9798	11,8794	11,9716	12,2180	12,5373	12,0353	12,0823	11,9919
		Защищенный	-	12,1577	12,0564	12,1404	12,3969	12,7291	12,2046	12,2552	12,1748
		После экспонирования	11,9933	12,1717	12,0674	12,1469	12,4013	12,7404	12,2154	12,2622	12,1800
		После экспонирования и сушки	11,9925	12,1666	12,0627	12,1422	12,3974	12,7349	12,2112	12,2583	12,1762
	2	Незащищенный образец	12,3153	11,9475	12,1468	11,7536	12,0938	12,2674	11,6982	12,1985	12,3416
		Защищенный	-	12,1093	12,3306	11,9307	12,2750	12,4473	11,8704	12,3703	12,5227
		После экспонирования	12,3502	12,1207	12,3414	11,9377	12,2804	12,4566	11,8793	12,3778	12,5274
		После экспонирования и сушки	12,3475	12,1162	12,3367	11,9332	12,2758	12,4520	11,8749	12,3743	12,5238
	3	Незащищенный образец	12,5596	12,4036	12,1351	12,4268	11,8177	12,3443	11,9638	12,5779	12,3222
		Защищенный	-	12,5758	12,3308	12,6174	11,9965	12,5345	12,1338	12,7656	12,5174
		После экспонирования	12,6122	12,5881	12,3460	12,6224	12,0015	12,5425	12,1479	12,7730	12,5220
		После экспонирования и сушки	12,6107	12,5829	12,3377	12,6176	11,9968	12,5375	12,1436	12,7689	12,5175
	4	Незащищенный образец	12,2403	11,8149	12,1274	12,6094	11,8439	11,7581	11,8422	12,2760	12,1853
		Защищенный	-	11,9946	12,3124	12,7946	12,0148	11,9477	11,9990	12,4484	12,3881
		После экспонирования	12,2676	12,0096	12,3236	12,8038	12,0192	11,9567	12,0066	12,4546	12,3932
		После экспонирования и сушки	12,2669	12,0045	12,3188	12,7989	12,0152	11,9518	12,0029	12,4512	12,3888
	5	Незащищенный образец	11,8577	11,4594	12,0974	12,1227	11,9500	11,8985	12,1436	11,8599	12,5912
		Защищенный	-	11,6361	12,2822	12,3045	12,1299	12,1010	12,3203	12,0167	12,7777
		После экспонирования	11,9034	11,6492	12,2921	12,3093	12,1330	12,1073	12,3289	12,0249	12,7846
		После экспонирования и сушки	11,9028	11,6444	12,2872	12,3047	12,1326	12,1023	12,3250	12,0217	12,7806

Таблица П.1.4 – Масса образцов при экспонировании на протяжении 1440 часов.

		Масса образца, г									
		Порядковый номер композиции									
		К0	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7	К8	
Порядковый номер образца	1	Незащищенный образец	12,1211	12,1973	11,6998	12,2068	12,5210	12,0122	12,3263	12,3077	12,7133
		Защищенный	-	12,3813	11,8893	12,3976	12,7113	12,2040	12,5511	12,4843	12,8969
		После экспонирования	12,2214	12,3995	11,9002	12,4061	12,7188	12,2173	12,5633	12,4915	12,9124
		После экспонирования и сушки	-	12,3951	11,8963	12,4022	12,7115	12,2132	12,5581	12,4879	12,9085
	2	Незащищенный образец	12,2605	12,3199	12,2673	12,3161	11,9666	12,5072	12,0060	12,2610	11,6855
		Защищенный	-	12,5045	12,4606	12,5044	12,1671	12,6996	12,2090	12,4270	11,8687
		После экспонирования	12,3896	12,5200	12,4675	12,5113	12,1763	12,7113	12,2236	12,4382	11,8786
		После экспонирования и сушки	-	12,5159	12,4643	12,5079	12,7149	12,7074	12,2192	12,4348	11,8752
	3	Незащищенный образец	12,0126	12,4795	11,8798	11,9769	12,0373	12,2425	12,1687	12,1065	11,9100
		Защищенный	-	12,6792	12,0705	12,1496	12,2272	12,4287	12,3728	12,2725	12,0882
		После экспонирования	12,0693	12,6926	12,0799	12,1584	12,2360	12,4412	12,3869	12,2812	12,1002
		После экспонирования и сушки	-	12,6876	12,0762	12,1554	12,2319	12,4370	12,3832	12,2779	12,0965
	4	Незащищенный образец	11,8152	12,2368	11,7204	12,3597	12,4921	12,0936	12,3945	11,6264	12,7570
		Защищенный	-	12,4357	11,9381	12,5373	12,6834	12,2944	12,6172	11,7935	12,9615
		После экспонирования	11,8874	12,4471	11,9508	12,5430	12,6963	12,3049	12,6293	11,8053	12,9698
		После экспонирования и сушки	-	12,4425	11,9463	12,5403	12,6922	12,3007	12,6251	11,8019	12,9665
	5	Незащищенный образец	12,4767	12,1951	12,4383	12,2886	12,4916	11,3494	11,9467	12,1335	12,1235
		Защищенный	-	12,3864	12,6590	12,4856	12,6874	11,5646	12,1624	12,3194	12,2898
		После экспонирования	12,5190	12,3991	12,6670	12,4920	12,6985	11,5751	12,1760	12,3277	12,3135
		После экспонирования и сушки	-	12,3950	12,6625	12,4883	12,6940	11,5703	12,1718	12,3244	12,3098

Таблица П.1.6 – Масса образцов при экспонировании на протяжении 2208 часов.

		Масса образца, г									
		Порядковый номер композиции									
		К0	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7	К8	
Порядковый номер образца	1	Незащищенный образец	11,8719	12,4415	12,1848	12,4908	12,0088	11,6324	12,1998	11,6324	12,1865
		Защищенный	-	12,6144	12,3671	12,6893	12,1900	11,8291	12,3782	11,8219	12,3843
		После экспонирования	11,8896	12,6240	12,3745	12,6989	12,2059	11,8425	12,3938	11,8374	12,3972
	2	Незащищенный образец	12,3558	12,0506	12,3492	11,8801	11,8956	11,8194	12,3097	11,8441	11,8065
		Защищенный	-	12,2350	12,5242	12,0590	12,0723	12,0003	12,5010	12,0458	12,0010
		После экспонирования	12,3724	12,2435	12,5325	12,0675	12,0811	12,0072	12,5149	12,0568	12,0197
	3	Незащищенный образец	12,1608	12,3152	12,5176	12,1947	12,1848	12,4784	12,1571	12,1698	11,7829
		Защищенный	-	12,5017	12,7029	12,3864	12,3785	12,6824	12,3389	12,3715	11,9507
		После экспонирования	12,1789	12,5104	12,7107	12,3951	12,3873	12,6911	12,3540	12,3819	11,9702
	4	Незащищенный образец	12,3543	12,5305	11,8723	11,3306	12,4035	12,1178	11,3731	11,8083	12,0339
		Защищенный	-	12,7118	12,0570	11,5175	12,5896	12,3281	11,5584	12,0057	12,2134
		После экспонирования	12,3701	12,7273	12,0663	11,5317	12,6012	12,3340	11,5783	12,0223	12,2281

Таблица П.1.7 – Масса образцов при экспонировании на протяжении 2240 часов.

		Масса образца, г									
		Порядковый номер композиции									
		К0	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7	К8	
Порядковый номер образца	1	Незащищенный образец	12,1140	11,7451	12,1918	12,3980	12,6189	12,0788	12,0992	12,1298	12,3075
		Защищенный	-	11,9201	12,4046	12,5797	12,8190	12,2957	12,3137	12,3346	12,5704
		После экспонирования	12,3023	11,9273	12,4100	12,5848	12,8217	12,2986	12,3186	12,3382	12,5704
	2	Незащищенный образец	12,0526	12,1394	12,2924	11,6894	12,3070	12,1460	12,0750	12,5160	12,3656
		Защищенный	-	12,3097	12,4806	11,8895	12,5136	12,3357	12,2603	12,7184	12,5195
		После экспонирования	12,2465	12,3171	12,4861	11,8948	12,5164	12,3387	12,2654	12,7221	12,5241
	3	Незащищенный образец	12,1102	12,4210	12,0432	12,1011	12,3396	12,2685	12,0103	12,2060	11,9841
		Защищенный	-	12,5939	12,2132	12,3135	12,5405	12,4829	12,2059	12,3962	12,1912
		После экспонирования	12,3007	12,6012	12,2186	12,3187	12,5432	12,4859	12,2109	12,3998	12,1957
	4	Незащищенный образец	12,0756	12,1466	12,2798	12,5978	12,5166	11,5774	12,1641	12,4161	12,1082
		Защищенный	-	12,3258	12,4543	12,7996	12,7145	11,7917	12,3670	12,6347	12,3093
		После экспонирования	12,2699	12,3333	12,4599	12,8049	12,7173	11,7947	12,3721	12,6384	12,3139

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Акт внедрения результатов диссертационной работы
в деятельность ООО «ОКА-ПРОПАН»



ОКА ПРОПАН
ГРУППА КОМПАНИЙ

ООО «ОКА-ПРОПАН»

603018, г. Нижний Новгород, ул. Минеева, д. 29, оф. 211, тел 415-46-99
ИНН 5256145300 КПП 525601001
Р/с 40702810642000043613
ВОЛГО-ВЯТСКИЙ БАНК ПАО Сбербанк
к/с 30101810900000000603 БИК 042202603

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «ОКА - ПРОПАН»

И.В. Спиридонов

« 07 » сентября 2023 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы
Митрофанова Артура Сергеевича
по специальности 2.10.1. Пожарная безопасность

Комиссия ООО «ОКА - ПРОПАН» в составе технического директора Вяткина М.О., зам. Директора по развитию Пригоды И.Ю. и инженера Абрамова А.О. настоящим подтверждает, что результаты диссертационной работы Митрофанова Артура Сергеевича внедрены в деятельность ООО «ОКА - ПРОПАН» и учтены при планировании работ по антикоррозионной обработке технологического оборудования для хранения, транспортировки и переработки нефти и нефтепродуктов.

Председатель комиссии

Члены комиссии



Вяткин М.О.

Пригода И.Ю.

Абрамова А.О.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

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. Иванов