**ШИФР «ПІРОФОРИ»**

# ПРОБЛЕМИ ЗБЕРІГАННЯ ГОРЮЧИХ РІДИН ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНИХ ОБ’ЄКТІВ

**2020**

# ЗМІСТ

Вступ…… 3
1. Аналіз небезпеки зберігання нафтопродуктів теплоенергетичних підприємств 7
2. Експериментальне дослідження щодо пірофорних відкладень 11
2.1 Дослідження складу пірофорних відкладень 11
2.2 Самозаймання пірофорних відкладень 16
2.3 Здатності хімічних речовин попереджати самозаймання пірофорів 22
Висновки 26
Список використаної літератури 27

# ВСТУП

***Актуальність наукової роботи.***

Теплоенергетика в світовому масштабі переважає серед традиційних видів, на базі вугілля виробляється 46% всієї електроенергії світу, на базі газу - 18%, ще близько 3% - за рахунок спалювання біомас, нафта використовується до 12 %. Сумарно теплові станції забезпечують близько 2/3 від загального виробітку всіх електростанцій світу [1]. За прогнозом Європейської асоціації з виробництва електроенергії і тепла (VGB Power Tech. EV) виробництво енергії до 2030 року буде щорічно рости на 1,3% для ЄС і 2.5% для інших країн [1], потреба в електроенергії в країнах ЄС збільшиться з 3,0 ТВт в 2002 р до 4,4 ТВт в 2020 р [1]

Останнім часом було документально зафіксовано значну кількість аварійних ситуацій теплоенергетичних об’єктів в резервуарах для зберігання високосірчистих нафт і нафтопродуктів, причиною виникнення яких з'явилися загоряння пірофорних відкладень [2, 3]. Постійно зростаючий вміст сірчаних сполук та збільшений вміст води у складі видобутої нафти посилює агресивність середовищ, в яких працює технологічне обладнання нафтобаз та нафтопроводів, призводить до зростання надзвичайних ситуацій в обладнаннях підприємств, на яких зберігається нафта. Отже, однією із актуальніших проблем є корозійні пошкодження обладнання для зберігання нафтопродуктів та пов’язані з ними наслідки утворення пожежонебезпечних пірофорних сполук. Кількість пожеж під час зберігання нафтопродуктів збільшується у зв'язку зі зростанням ролі нафти і нафтопродуктів у світовій економіці, із збільшенням державних резервних запасів [1, 2].

Існують три основні чинники підвищеної безпеки на обладнанні для зберігання нафтопродуктів: готування до ремонту обладнання, включаючи резервуари вертикальні сталеві (РВС); його виведення з нормального технологічного режиму та розкриття [3]. При цьому створюються умови для вільного контакту компонентів обладнання та резервуарів з окиснювачем

повітря й утворення горючої пароповітряної суміші. У процесі ремонту з'являються додаткові технологічні джерела запалювання при виконанні зварювальних, різальних, вибухових та інших робіт, пов'язаних із застосуванням відкритого полум'я, розплавленого металу або досить потужних безполуменевих джерел тепла, що виділяється при роботі механічного інструменту. Виникаючи пожежі та вибухи, як правило, небезпечно впливають на персонал підприємств і резервуарних парків.

В останні роки з успіхом застосовуються досить ефективні технології запобігання негативного прояву перерахованих факторів, однак продовжують існувати й інші причини дестабілізації пожежної безпеки на нафтобазах. Так, відомо, що понад 70% корозійних пошкоджень обладнання та комунікацій в нафтовій галузі викликається мікроорганізмами, що створюють в результаті своєї життєдіяльності агресивне по відношенню до металу середовище [4]. У процесі корозії утворюється велика кількість активних пірофорних відкладень, до яких в нафтовидобутку відносять сульфіди і дисульфіди заліза, здатні в дрібнодисперсному стані до саморозігріву при окисленні та подальшому займанню.

Оскільки сульфіди знаходяться всередині обладнання в суміші з горючими і вибухонебезпечними вуглеводнями, стає очевидним, що небезпека загоряння пірофорних сполук є одним з найбільш серйозних факторів пожежної небезпеки на обладнанні для зберігання нафтопродуктів. У зв'язку з цим прийняття екстрених заходів щодо запобігання впливу останніх на пожежобезпечність на території резервуарних парків теплоенергетичних об’єктів набуває особливої актуальності. На нашу думку, вирішення цієї проблеми слід шукати на шляху розробки інноваційних методів і засобів флегматизації пірофорних відкладень і очищення від них внутрішньої поверхні резервуарів для зберігання нафтопродуктів [5].

Таким чином, створення науково обгрунтованої технології підготовки нафтового резервуара до проведення ремонтних робіт, яка забезпечує зниження ризику загоряння пірофорних відкладень та їх своєчасне видалення, скорочення

терміну виведення резервуара з експлуатації є дуже актуальною проблемою сьогодення.

***Об'єкт дослідження:*** елементний склад та небезпека самозаймання пірофорних відкладень резервуару з нафтопродуктами.

***Предмет дослідження:*** зразки пірофорних відкладень з резервуару вертикального сталевого з нафтопродуктами нафтобази теплоенергетичного підприємства, яка знаходиться за адресою Донецька обл., смт. Олександрівка.

***Мета і завдання:*** дослідження складу, причин самозаймання пірофорних відкладень з метою його запобігання в резервуарах нафтобази на теплоенергетичних підприємствах, які експлуатуються в агресивних середовищах.

***Методи дослідження.*** атомно-абсорбційний, метод контролювання вмісту сірки в світлих нафтопродуктах, pH-метричний, пірометричний методи.

***Завдання наукової роботи.*** дослідити небезпеку зберігання нафтопродуктів в резервуарах і способи її зниження;

1) дослідити елементний склад пірофорних відкладень, що утворюються при зберіганні нафтопродуктів;
2) дослідити поведінку та вплив товщини зразків пірофорних відкладень резервуару нафтобази в різних середовищах та виявити умови їхнього самозаймання;
3) протестувати здатность хімічних композицій попереджати самозаймання пірофорів,

***Загальна характеристика наукової роботи.*** В роботі досліджено склад, причин самозаймання пірофорних відкладень з метою його запобігання в резервуарах нафтобази теплоенергетичного підприємства,, які експлуатуються в агресивних середовищах. встановлено, що ймовірною причиною займання пірофорних сполук є сірка, яка випаровується з поверхні зразків і утворює з повітрям горючі суміші, що згорають блакитнуватим полум'ям. Саморозігрів зразка відбувається до максимальної температури 365$^{o}$C при подальшому її зниженні до температури термостатування. Проведені експериментальні

досліди щодо тестування відносно можливості самозаймання зразків пірофорів свідчать про найбільшу ефективність для цього розчинів пероксиду водню. Отримані експериментальні данні дозволяють зробити висновки щодо небезпеки зберігання нафтопродуктів на теплоенергетичних підприємствах.

# 1. АНАЛІЗ НЕБЕЗПЕКИ ЗБЕРІГАННЯ НАФТОПРОДУКТІВ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ

Аналіз результатів розслідування технічних причин небезпечних подій на обє’ктах енергетики, показав, що основними чинниками виникнення і розвитку цих подій є незадовільний стан технічних пристроїв, будівель і споруд, а також недосконалість технологій або конструктивні недоліки. До організаційних причин відносяться: порушення технології виробництва робіт, неправильна організація виробництва робіт, неефективність виробничого контролю, відключення засобів захисту, сигналізації або зв'язку, низький рівень знань вимог промислової безпеки, порушення виробничої дисципліни, необережні (несанкціоновані) дії виконавців робіт. Більше 70 % небезпечних подій і нещасних випадків відбувається за організаційними причинами, так або інакше пов'язаним з помилками людини – оператора та впливом людського чинника [3].

Таким чином, основними факторами й основними причинами, що сприяють виникненню та розвитку імовірних аварій на нафтобазах є: експлуатація негерметичного обладнання; відмова обладнання (корозія, зношення деталей, прокладок, деформація, вичерпання терміну служби); порушення строків і низька якість технічного обслуговування; порушення режимів ведення процесу перекачування рідин (тиск, температура, швидкість перекачування); помилки дії персоналу внаслідок низької якості підготовки, відсутність досвіду; зовнішні фактори (пожежі на сусідніх об’єктах, транспортні аварії).

У нафтопродуктах присутні корозійно-активні речовини - органічні кислоти, меркаптани, сірка і сірководень, що перейшли з нафти і утворилися при переробці [6]. Органічні кислоти утворюються також при зберіганні нафтопродуктів в результаті процесів окислення.

Відомо, що вміст сірки в дистилятах прямої перегонки нафти зростає в міру переходу від нижчих фракцій до вищих [7]. Найменше її знаходиться в

бензині, а більше 50% всієї сірки залишається в мазуті. Сірчисті органічні сполуки, за винятком циклічних, є термічно малостійкими речовинами, тому якщо в процесі перегонки вони розкладаються, то легкі продукти збагачуються сіркою, головним чином за рахунок сірководню [7]. Сірчисті з'єднання є небажаними компонентами нафти оскільки сильно кородують і руйнують апаратуру та значно ускладнюють процеси зберігання нафтопродуктів. Небажана наявність сірчистих з'єднанні є і в готових нафтопродуктах. Однак у цьому випадку доводиться враховувати в основному активні сполуки сірки, до яких відносяться меркаптани, сірководень і елементарна сірка. Ці речовини шкідливо діють на механізми, в яких застосовується нафтопродукт, через високу корозійну здатність розглянутих з'єднань навіть при низьких температурах [8].

Пірофорні сполуки утворюються шляхом хімічного з'єднання заліза з сірководнем і елементарною сіркою. При наявності сірководню в нафтопродукті пірофорні сполуки утворюються на поверхні металу, що омивається як рідкої, так і паровою фазою в резервуарі.

Повільне окислення киснем повітря або підтримання у вологому стані є надійним методом знешкодження утворилися пірофорних з'єднань. Критерієм активності пірофорних сполук є температура саморозігріву і температура самозаймання. Для визначення температури саморозігрівання й температури самозаймання пірофорних з'єднань відбирають пробу за спеціальною методикою [9]. Проби окислюють киснем і визначають температури саморозігріву і самозаймання. Збільшення температури проби пірофорного з'єднання при випробуванні до 100°С і вище свідчить про пірофорному активності з'єднання [10].

В процесі корозії утворюється велика кількість активних пірофорів, до яких відносять сульфіди і дисульфіди заліза, здатні в мелкодісперсном стані до саморозігріву при окисленні та подальшого займання. Оскільки сульфіди знаходяться всередині устаткування в суміші з горючими і вибухонебезпечними вуглеводнями, стає очевидним, що небезпека спалаху

пірофорів є одним з найбільш серйозних чинників зниження пожежної безпеки на устаткуванні та в резервуарах нафтобаз.

При збільшенні в паливах вмісту сірки корозія металів при тривалому зберіганні значно зростає (табл. 1.1). Вплив елементарної сірки на корозійну активність палива великий. Типовий склад відкладень, що утворюються при контакті сірчистого палива зі сталлю 20: меркаптид заліза 32%, сульфід заліза 10%, гідрати оксидів заліза 10%, солі заліза 32%, останні продукти корозії і вода.

Табл. 1.1 Корозія (г/м$^2$) металів паливом при зберіганні [10]

| Вміст сірки в паливі, % | Час зберігання, міс | Сталь марки СТ3 | Сталь 10 | Мідь | Свинцова бронза |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,18 | 42 | 1,54 | 1,70 | 1,85 | 5,80 |
| 0,9 | 42 | 2,89 | 3,8 | 2,59 | 20,80 |
| 1,25 | 24 | 4,00 | 3,11 | 4,24 | 21,23 |

Корозійна активність меркаптанів визначається їхньою будовою. Аліфатичні меркаптани по відношенню до міді значно агресивніше ароматичних [8]. Це пояснюється більшою здатністю ароматичних меркаптанів утворювати відкладення на поверхні металів. При значному вмісті сірководня процеси корозії розвиваються дуже інтенсивно.

Небезпека корозії внутрішніх поверхонь резервуарів є не тільки в суцільній перфорації та корозійному розтріскуванні стінок і днищ резервуарів, але і в можливості займання нафти і нафтопродуктів внаслідок протікання екзотермічних корозійних реакцій. До числа таких реакцій відноситься взаємодія незахищеності поверхні заліза і його сульфідів (пірофорних сполук) з киснем повітря. Ймовірність і інтенсивність протікання вказаних реакцій різко зростає при виході корозуючої і покритою продуктами корозії поверхні на

повітрі. Такі умови виникають під час спорожнення резервуарів, коли їхні стінки безпосередньо взаємодіють з киснем повітря [10, 11].

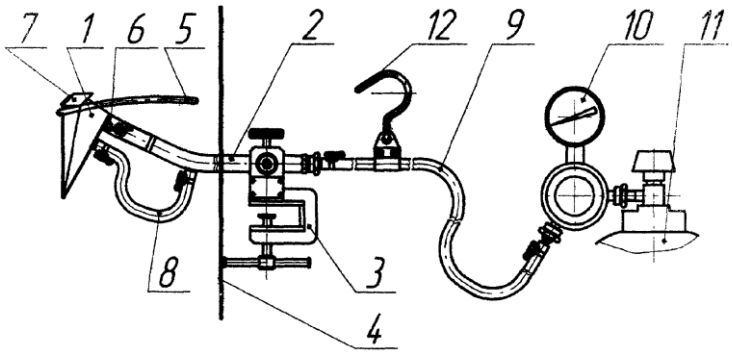
Таким чином, внаслідок своєї здатності до розпаду з виділенням сірководню та елементарної сірки, сірчисті сполуки сильно кородують і руйнують апаратуру, значно ускладнюють процеси зберігання нафтопродуктів. Відбувається відмова обладнання за рахунок корозії внутрішнього простору резервуару вертикального сталевого, і, як, наслідок, утворення небезпечних пірофорних сполук.

# 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЩОДО ПІРОФОРНИХ ВІДКЛАДЕНЬ

## *2.1 Дослідження складу пірофорних відкладень*

В даній роботі експериментально досліджено елементний склад проб пірофорних сполук з резервуару вертикального сталевого РВС-3000 Олександрівської нафтобази. Для відбору пірофорних відкладень з резервуару РВС-3000 нафтобази був використаний спеціальний пробовідбірник (рис. 2.1). Він містить ківш 1 шарнірно прикріплений до полого стрижня 2, який є водночас ручкою. На стрижні 2 розміщена струбцина 3 і кришка 4. Струбцина 3 і кришка 4 мають можливість переміщення по стрижню 2. На ковші 1 є дві деталі 5 і затиск 6 для фіксації ковша 1 щодо стрижня 2 в певному положенні. На ковші 1 встановлений скребок 7, що має вигин для контакту зі стінкою резервуара по всій довжині скребка. У ківш 1 за допомогою шлангів 8, 9 через редуктор тиску 10 підведений балон 11 з вуглекислим газом. На шланг 9 надітий гачок 12 для підвіски шланга за огорожу верхнього майданчика резервуара.

Вважаючи на вибухонебезпечні властивості пірофорних відкладень з резервуара, під час роботи пробовідбірника використовували герметизуючий пристрій, що складається зі склянки 13, в центрі днища якого виконаний отвір 14, окантоване листовим свинцем 15 і закрите вставкою 16. Діаметр отвору 14 вибирається таким, щоб воно вільно пропускало пробовідбірник. Зовнішній діаметр кришки 4 вибирають таким чином, щоб вона могла вільно рухатися по днищу склянки 13 і гарантовано закривала отвір 14 в будь-якому положенні пробовідбірника.



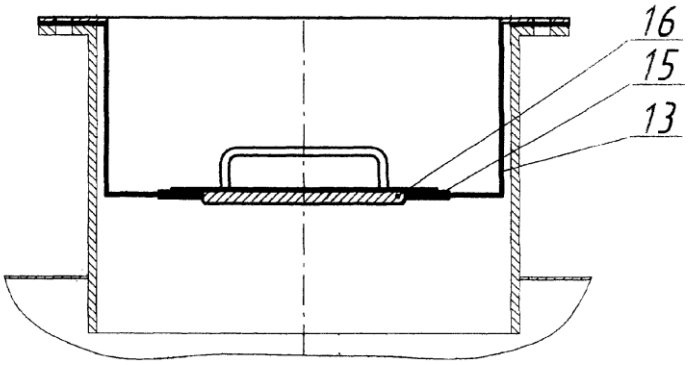




Рис. 2.1 Пробовідбірник для пірофорних сполук: 1- ківш, 2 – стрижень, 3 –струбцина, 4 - кришка, 5 – деталь, 6- затиск, 7 – скребок, 8,9 – шланги, 10 – редуктор тиску, 11 – балон, 12 – гачок, 13 – склянка, 14 – отвыр, 15 – окантовка свинцем, 16 – вставка.

Проби відбирали зішкрібом відкладень з внутрішньої поверхні даху та стінок резервуару вище рівня знаходження нафтопродуктів, відкривши світловий люк пробовідбірником, виготовленим із іскробезпечного матеріалу. Місце відбору проб (рис. 2.2) ми старалися не змінювати для того, щоб мати можливість порівняти результати елементного аналізу зразків пірофорних сполук з даними роботи [13].

Відібрані таким чином порошкоподібні проби бурого кольору упаковували в герметичні пакети, не допускаючи контакту наважок пірофорних

відкладень із киснем повітря. При цьому контролювали дані щодо типу резервуару, складу нафтопродуктів, кількісному вмісту сірки в зразках бензину, що зберігається, а також дані щодо останньої чистки резервуару.

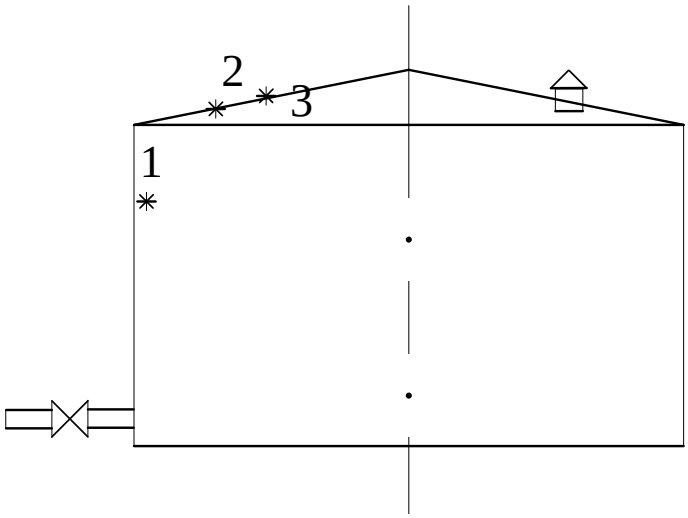



Рис. 2.2 Схема розміщення місць відбору проб відкладень в резервуарах: * - 1, 2, 3 - точки відбору проб відкладень.

Проби для дослідження бензину А-95, як і в роботі [32], були відібрані спеціальним пробовідбірником (рис. 2.3), виготовленим із іскробезпечного матеріалу згідно методики [14].

Рис. 2.3 Пробовідбірник ПЕ-1650 для відбору проб нафтопродуктів.

Для визначення кількості сірчаних сполук в нафтопродуктах згідно [8] використовували апарат ОС, який складається з поглинача, що представляє собою дві сполучені посудини, краплевловлювача, лампи і лампового скла. Допускається використання приладу для визначення вмісту інших елементів у нафтопродуктах. Технічні характеристики приладу ОС такі: маса складає 340 г, габаритні розміри 50х152х350 мм. Вищевказаний стандарт щодо знаходження сірки поширюється на світлі нафтопродукти з пружністю парів до 931 · 102 Па (700 мм рт. ст.). Нафтопродукти, повністю згоряють в лампі апарату, і тоді встановлюють вміст сірки в продукті при її масовій частці не менше 0,01%. Суть методу полягає у спалюванні нафтопродукту в лампі в чистому вигляді або після розбавлення розчинником з наступним поглинанням. При цьому утворюються окисли сірки з розчином вуглекислого натрію з подальшим титруванням соляною кислотою. Отримані за такою методикою експериментальні дані про вміст сірки в зразках нафти, що зберігаються в РВС Олександрівської нафтобази, показують концентрацію сірки 4,9-5,0 мг/л, похибка становить 0,1 мг/л.

Випадки самозаймання пірофорних відкладень нафтопродуктів частіше спостерігаються в резервуарах з бензиновим дистилятом, отриманим при первинній перегонці сірчистих і високосірчистих нафт, рідше - при зберіганні бензинів, утворених від вторинних процесів переробки тих же нафт. Згідно [8], пірофорні відкладення представляють собою суміш продуктів сірководневої корозії металу, механічних домішок, смолистих речовин та інших інгредієнтів органічного походження. При цьому дослідження показали [7], що сульфіди заліза утворюються при дії сірководню не на залізо, а на продукти його корозії. Найбільшу активність мають пірофорні відкладення, які утворюються при зберіганні нафтопродуктів, що містять сірку і сірководень.

Здатність до самозаймання пірофорних відкладень залежить від їхнього складу і місця утворення, а також температури навколишнього середовища. При цьому пориста структура пірофорних відкладень і домішки органічних речовин сприяють їхньому бурхливому окисленню. Особливу небезпеку

становлять пірофорні відкладення, насичені важкими нафтопродуктами і маслами, так як останні схильні до саморозігріву, що сприяє загорянню пірофорних відкладень [11]. Слід зазначити, що самозаймання пірофорів можливо і при низьких температурах. Так, відомі випадки їх самозаймання при температурі повітря мінус 20°С. Це пояснюється тим, що пірофори мають низьку теплопровідність [10], і кількість теплоти, що виділяється при первинному повільному окисленні, акумулюється потім у всьому об'ємі відкладень, що призводить до їх саморозігріву до пожежонебезпечної температури. Процес самозаймання пірофорів відбувається, як правило, за схемою: хімічний імпульс (контакт з киснем), тепловий імпульс - саморозігрів - загоряння (тління, полум'яне горіння).

Методом атомно-абсорбційної спектроскопії проведено аналіз складу трьох проб пірофорних відкладень резервуару вертикального сталевого нафтобази (табл. 2.1). Дослідження проводили на приладі фірми «Hitachi» моделі Z 8000 з електрохімічним атомізатором H6A-600. Пробопідготовку зразків проводили за методикою [15]. Відтворюваність вимірювань характеризується значеннями стандартного відхилення 0,1 %.

Табл. 2.1 Результати елементного аналізу пірофорних відкладень

| № проби | Вміст елементу, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Fe | S | O | C | H |
| 1 | 111,5 | 65,4 | 0,6 | 6,9 | 0,8 |
| 2 | 112,1 | 65,6 | 0,7 | 6,9 | 0,6 |
| 3 | 110,4 | 64,1 | 0,5 | 6,7 | 0,8 |

Із табл. 2.1 видно, що за змістом сірки і заліза проби № 1,2,3 мають різні значення, вірогідно, внаслідок хімічної неоднорідності й складності вмісту досліджених пірофорних відкладень. Порівняння вмісту елементів теоретично можливого складу пірофорних відкладень, що включає оксиди ($FeO$, $Fe_3O_4$,

$Fe_2O_3$), гідроксіди (Fe $(OH)_2$, Fe $(OH)_3$) і сульфіди (FeS і $FeS_2$) заліза та елементарну сірку (S), з вмістом елементів, отриманим лабораторним шляхом, показує, що вміст сірки в різних зразках коливається від максимально теоретично можливого до перевищує його в 1,6 рази, що говорить про наявність вільної сірки. Це означає, що в середовищі резервуарів вертикальних сталевих утворюються дрібнодисперсні сульфіди з органічними домішками та накопичуються на днищах і стінках ємностей і резервуарів.

На нашу думку, подальші дослідження хімічних властивостей пірофорних відкладень резервуарів РВС представляють актуальність, оскільки на даний час в науковій і технічній літературі відсутні відомості про спеціальні хімічні реагенти, що здатні ефективно запобігати самозайманню пірофорів в обладнанні нафтобаз. Найбільш радикальним заходом попередження утворення пірофорних сполук заліза в заводській апаратурі є видалення сірководню з нафти і нафтопродуктів спеціальним очищенням моноетаноламіном або гідроочищенням. Інший шлях усунення освіти пірофорних сполук - застосування спеціальних або біметалевих сталей, покриттів, що захищають металеву поверхню від сірководневої корозії [4].

### *2.2 Самозаймання пірофорних відкладень*

Для характеристики небезпеки самозаймання пірофорних відкладень Олександрівської нафтобази досліджено поведінку пірофорних відкладень при їхньому нагріванні в різних умовах. Вивчення процесів, що виникають на поверхні та в об’ємі пірофорних сполук вивчали на спеціальній установці [8]. Експеримент виконували в науково-дослідній лабораторії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Склад газового середовища в посудині створювали, регулюючи подачу повітря, азоту, кисню за допомогою ротаметрів. Для створення в посудині середовища, що містить пару безпечної концентрації нафти та вологи, використовували ємності з відповідною рідиною. Дослідження проводили в ізотермічних умовах. Зразки

випробовувалися в атмосфері повітря, азоту, повітряної азотної суміші з різним вмістом кисню, повітря з насиченими при температурі 40°С парами нафти, повітря з насиченими при температурі 40°С парами води.

Дослідження зміни температури зразків пірофорних відкладень в часі при термостатуванні в атмосфері повітря дозволили виділити три періоди. Так, при температурах нижче 170 °С у зразку не відбувається процесів, що призводять до саморозігріву. В інтервалі температур від 170°С до 200°С температура в об'ємі зразка починала підвищуватися в результаті екзотермічних процесів, швидкість яких недостатня для розвитку процесу самозаймання. З часом в результаті витрачання активної речовини пірофорних сполук швидкість тепловиділення поступово знижувалася до швидкості, що була при температурі термостатування. При температурі вище 200 °С відбувається спалах пірофорних зразків.

Для двох груп зразків - тонких (товщиною (8 ... 10) • $10^{-3}$ м) і товстих (товщиною (20 ... 25) • $10^{-3}$ м) - досліджувався вплив питомої поверхні теплообміну системи з навколишнім середовищем на процес їх самозаймання. Велися візуальні спостереження за появою диму і полум'я. При цьому встановлені такі факти:

- Самозаймання зразків пірофорних відкладень відбувається при температурі середовища (температура термостатування) вище 200 °С. У товстих зразків температура на їх поверхні та індукційний період вище, ніж у тонких;

- Масова швидкість розкладання пірофорних відкладень зі зміною товщини зразків змінюється слабо, зі збільшенням температури середовища зростає лінійно і може бути апроксимована рівнянням виду [10, 13]:

$$V_m = 4{,}2 \cdot 10^{-6}(t - 108); \qquad (2.1)$$

- Фізико-хімічні процеси в пірофорних відкладеннях, що супроводжуються втратою маси, починаються при температурі вище 180°С;

- Температура початку димовиділення для товстих зразків складає 100 ... 120 °С, для тонких - 150 ... 220 °С;

- Вміст у повітряній атмосфері парів вологи (7,5%), отриманих насиченням або за рахунок пропускання повітря через шар води, нагрітої до технологічної температури (40°С), не впливає на параметри самозаймання пірофорних відкладень;

- Спостерігається тенденція до збільшення індукційного періоду в атмосфері вологого повітря.

Ми дослідили вплив небезпечної концентрації парів нафти, що містяться в атмосфері повітря, на процес самозаймання зразків пірофорних відкладень. На рис. 2.4 представлена температурно-часова залежність на поверхні та в центрі зразка пірофорного відкладення в процесі його термостатування при температурі парогазоповітряного середовища 240 °С.

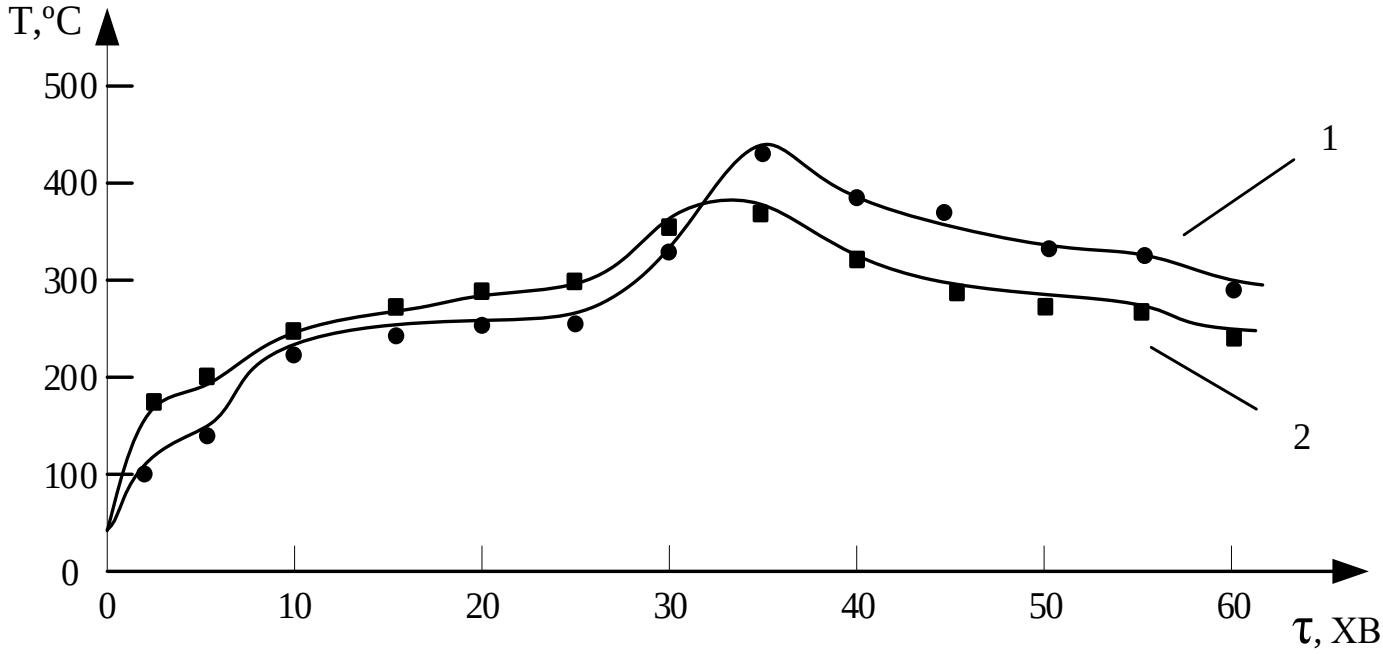



Рис. 2.4 Зміна температури зразків пірофорного відкладення з резервуару під час термостатування в повітряній атмосфері, насиченій парами бензину: 1 – центр зразка, 2 – поверхня зразка.

Саморозігрів зразка відбувається до максимальної температури 408°С в центрі і 362°С – на поверхні при подальшому її зниженні до температури

термостатування. Переходу самопрогрівання в самозаймання в присутності парів бензину не відбувалося. Наявність в повітряній атмосфері нафтових парів і газів знижує ризик переходу процесу саморозігріву пірофорних сполук в полум'яне горіння [6]. Також досліджувався вплив концентрації кисню на процес самозаймання пірофорних відкладень при температурі термостатування, яка дорівнює 240°С.

Залежність температури займання зразка від концентрації кисню в навколишньому середовищі показана на рис. 2.5.

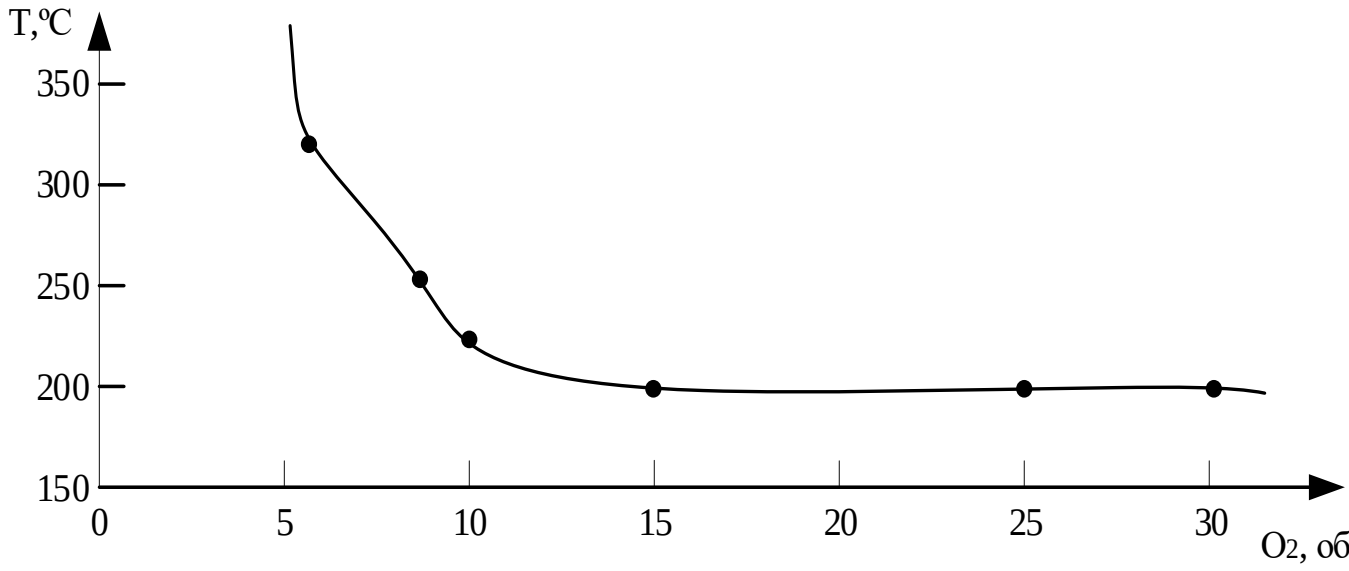



Рис. 2.5 Залежність температури зразка пірофорного відкладення в момент самозаймання від концентрації кисню, Т = 240 °С.

Встановлено, що при зменшенні концентрації кисню температура самозаймання зростає; самозаймання зразків пірофорних сполук в атмосфері з вмістом кисню менше 7% не відбувається; при наближенні до граничної концентрації кисню (7%) індукційний період, пов'язаний із затримкою самозаймання, різко зростає.

Дослідження самозаймання пірофорних відкладень в інертному середовищі – в атмосфері азоту, азоту та парів води, водяної пари проводили при температурі термостатування 240°С. Результати дослідження показані рис.

2.6. Досліджено також вплив інертного газу на температурно-часові параметри процесу самонагрівання зразків пірофорів.

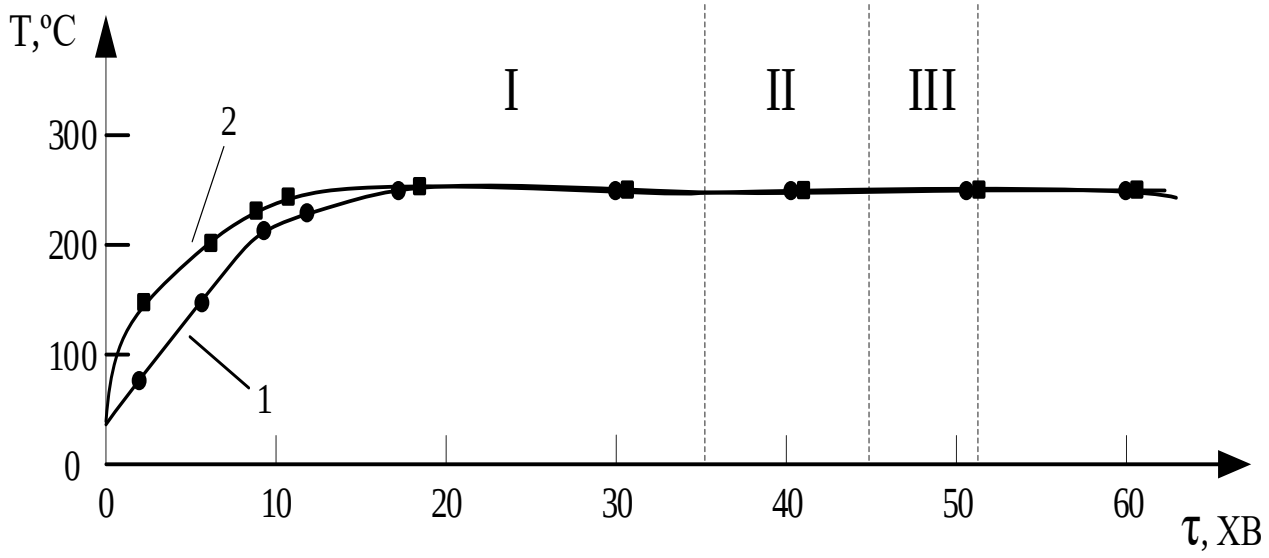



Рис. 2.6 Зміна температури пірофорного відкладення в залежності від часу термостатування: 1 – центр зразка, 2 – поверхня зразка; в середовищі I – азоту, II – азоту і парів води, III – водяного пару.

На рис. 2.7 показано зміну температури зразка пірофорного відкладення при зміні складу атмосфери.

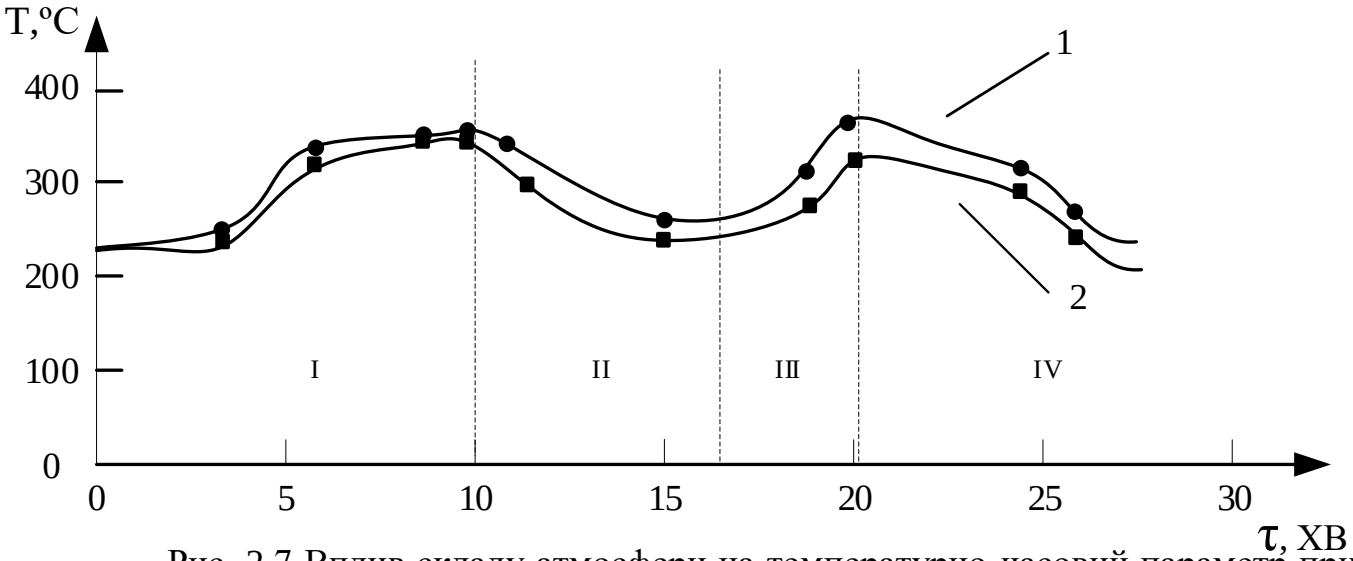



Рис. 2.7 Вплив складу атмосфери на температурно-часовий параметр при термостатуванні зразків пірофорного відкладення: 1 – центр зразка, 2 – поверхня зразка; в середовищі I, III – повітря та II, IV – азоту.

На тимчасовій ділянці I в атмосфері повітря відбувається саморозігрів пірофорних сполук, що знаходяться в реакційній посудині при температурі 240 $^{o}$C. Протягом 10 хвилин температура в центрі зразка досягла 365 $^{o}$C, на поверхні - 350$^{o}$C. При заміні повітря на газоподібний азот температура на поверхні і в центрі зразка починає знижуватися. Наступні заміни атмосфери на повітряну і потім азотну приводили, відповідно, до прояву і загасанню процесів саморазігріва пірофорного зразка.

Вплив водяної пари на зміну температури пірофорних сполук показано на рис. 2.8. Подача пари при температурі до його поверхні 360$^{o}$C призвела до припинення горіння і зниженню температури протягом 3 хвилин до 270$^{o}$C. Припинення подачі пари призвело зразок до розігрівання до 298$^{o}$C. Подальша подача пара знову призвела до припинення окислювальних процесів і зниженню температури зразка. Можливість гасіння загоряння пірофорних відкладень в резервуарі подачею водяної пари становить практичний інтерес.

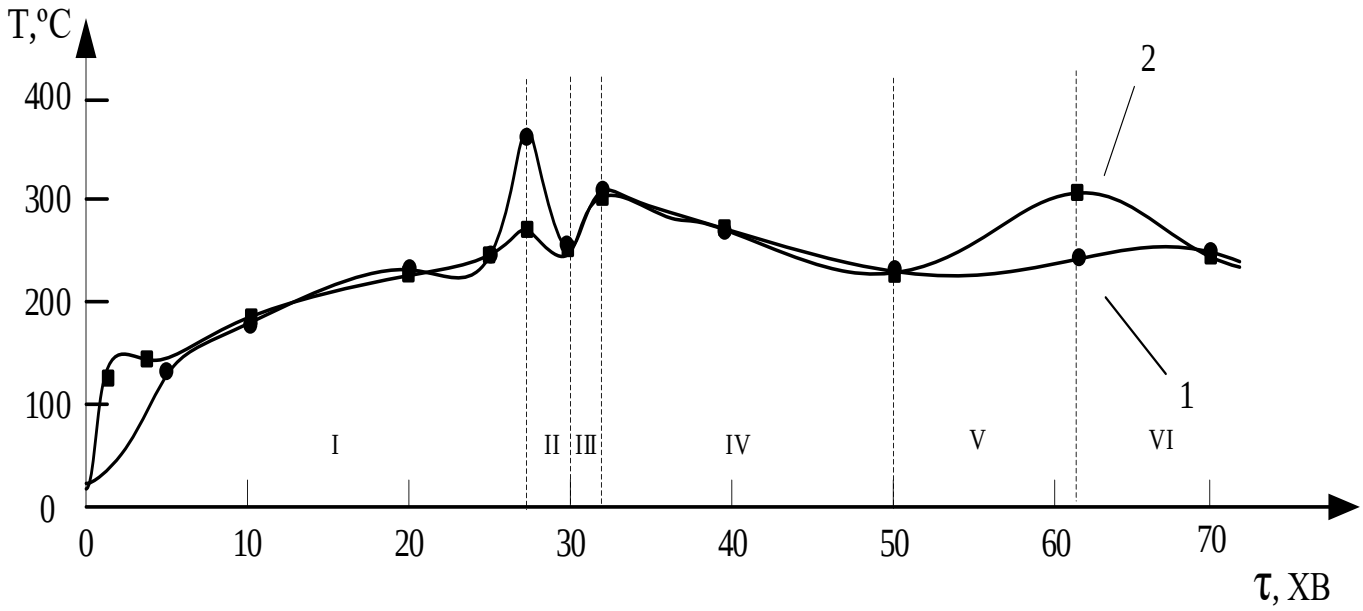



Рис. 2.8 Зміна температури пірофорного відкладення під час термостатування в атмосфері водяної пари: 1 – поверхня зразка, 2 – центр зразка; в середовищі I, III,V – повітря та II, IV, VI – водяна пара.

Встановлено, що інертне середовище запобігає розвитку і обриває процес самонагрівання зразків пірофорного відкладення, а подача інертного газу, зокрема парів води, призводить до припинення полум'яного горіння і охолодженню зразка пірофорного відкладення резервуару до температури навколишнього середовища.

В роботі також досліджено вплив товщини шару пірофорних відкладень на тепловідвід через стінки та можливість самонагрівання. Встановлено, що при товщині шару пірофорних відкладень менше 3 мм самозаймання зразка не відбувається. При збільшенні товщини шару від 3 до 5 мм вплив підкладки слабшає, і при 5 мм вона практично не впливає на процес самозаймання. При товщині шару пірофорних відкладень більше 5 мм ймовірність самозаймання визначається активністю самих пірофорних відкладень, яка залежить від їх складу, температури, концентрації кисню в довкіллі.

Отже, безпека при експлуатації вертикальних циліндричних резервуарів визначається властивостями металу та пірофорних звідкладень, що утворюються в результаті корозії резервуарів типу РВС.

### *2.3 Здатності хімічних речовин попереджати самозаймання пірофорів*

На практиці для попередження самозаймання пірофорних відкладень широке використання знаходить спосіб їхньої флегматизації, що полягає в змочуванні зразків пірофорних відкладень водою з метою відвертання взаємодії з киснем повітря [10]. Проте він не забезпечує пожежної безпеки на об’єкті, оскільки пірофорні відкладення водою змочуються погано, швидко висихають і знову стають здатними до самозаймання. У зв’язку з цим в основу експрес-методики тестування в даній роботі була покладена ідея запобігання займання пірофорів шляхом їхньої нейтралізації окислюючими розчинами.

За допомогою даних досліджень ми визначили мінімальну концентрацію окисника в промивальному розчині, при якій швидкість саморазігріву

тестованого зразка пірофорних сполук нафтобази не перевищує 1 град/хв, що виключає його подальше займання.

Водневий показник нейтралізуючого розчину визначали за допомогою pH-метру типу АНИОН-4. Відносна помилка вимірів значень pH складала 1. Універсальний прилад PHT 027 використовували для виміру окислювально-відновного потенціалу, питомої електропровідності, мінералізації та температури води. Відносна помилка вимірів відповідних параметрів складала також 1 .

Розробку складу нейтралізуючих розчинів проводили експериментальним способом. На початковому етапі тестування запобігання займання пірофорних відкладень проводили шляхом наступних етапів. Спочатку зразки пірофорних відкладень, нагріті до температури 60-80°С, промивали водою, що містить поверхнево-активну речовину для емульгування вуглеводнів і їхнього видалення, оскільки загально прийнята обробка парою сприяє просторовому окислюванню вуглеводневих молекул і пірофорів, що збільшує міцність шару відкладень [12]. Далі проводили диспергування відкладень, що містять вуглеводні й пірофорні сполуки з метою збільшення площі поверхні останніх і зростання швидкості реакції окислення пірофорів. Диспергування здійснювали механічним способом – під сильним струменем води, а також за допомогою скребків, та хімічним – за допомогою диспергаторів, які створюють на поверхні часток відкладень однойменний електричний заряд, що призводить до їхнього взаємного відштовхування. Після цього проводили процес нейтралізації відкладень, що диспергують водним розчином, який містить реагент-окисник. Потім вимивали великою кількістю води з устаткування нейтралізовані пірофорні відкладення, та ті, що не прореагували.

В ході лабораторних експериментів ефективність нейтралізуючих хімічних композицій оцінювали по кількості самозаймань зразків пірофорних відкладень при їх контакті з повітрям. В якості окислюючого середовища були використані водні розчини гідроксиду натрію, пероксиду водню і перманганату калію.

Для визначення ефективності нейтралізації пірофорів до їхніх зразків додавали різні кількості водних розчинів окисників і висушували отриманий осад. Потім висипали осад на аркуш фільтрувального паперу і фіксували займання паперу. Результати досліджень представлені в табл. 2.2. Вони свідчать, що саме розчин пероксиду водню найбільш ефективний у боротьбі з самозайманням зразків пірофорних відкладень.

Часто пірофорні відкладення з інших міст забору, на відміну від відібраних нами з певного резервуару нафтобази, мають щільнішу структуру і складний склад згідно даних [13]. Тому для проведення подальших досліджень визначали концентрацію миючого інгредієнта, який збільшує проникаючу здатність окислюючого розчину та дозволяє нейтралізувати досить товсті шари відкладень пірофорів. Після їх висушування зразків пірофорних відкладень, доведення температури до кімнатної і висипання на поверхню фільтрувального паперу відбувався розігрів пірофорів до температури 80-120°С, яку фіксували за допомогою пірометру типу «Термоскоп-300-1С».

Табл. 2.2 Ефективність окисників щодо запобігання самозаймання зразків пірофорів нафтобази

| № зразка | Окисник | Концентрація у розчині, % мас | Співвідношення розчин-зразок пірофору | Наявність самозаймання |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $KMnO_4$ | 1,5<br>2,5 | 1 : 1<br>5 : 1 | да<br>ні |
| 3 | $H_2O_2$ | 2,5<br>2,5 | 1 : 1<br>5 : 1 | ні<br>ні |
| 4 | NaOH | 1,3<br>2,3 | 1 : 1<br>5 : 1 | да<br>да |

Проведені експериментальні досліди щодо тестування відносно можливості самозаймання зразків пірофорів свідчать про найбільшу ефективність для цього розчинів пероксиду водню.

# ВИСНОВКИ

1. Проведено експеримент щодо дослідження елементного складу пірофорних відкладень Олександрівської нафтобази теплоенергетичного підприємства. Концентрація вільної сірки в зразках нафти, що зберігаються в резервуарах вертикальних сталевих, становить 5,0 мг/л.

2. Самозаймання досліджених зразків пірофорних відкладень відбувається при температурі середовища вище 200$^{o}$С.

3. Ймовірною причиною займання пірофорних сполук є сірка, яка випаровується з поверхні зразків і утворює з повітрям горючі суміші, що згорають блакитнуватим полум'ям. Саморозігрів зразка відбувається до максимальної температури 365$^{o}$С при подальшому її зниженні до температури термостатування. Інертне середовище запобігає розвитку і обриває процес самонагрівання зразків пірофорного відкладення.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Energy Efficiency Technologies: Overview Report World Energy Council 2013, https://www.worldenergy.org/news-views
2. НАПБ В.01.058-2008/112 Правила пожежної безпеки для об’єктів зберігання, транспортування та реалізації нафтопродуктів.
3. Клубань В.С. Фам Х.К. Откачка нефтепродуктов при пожарах в резервуарах – один из эффективных безопасных способов их локализации / В.С. Клубань, Х.К.Фам // Технологии техносферной безопасности. – 2014. – Т. 55, № 3. – С. 1-6.
4. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов / И.Л. Розельфельд. - М: Металлургия, 1969. - 448 с.
5. Пат. 2252639 Российская Федерация, МПК[7] C 23 F 15/00, C 01 G 49/12. Способ предотвращения образования пирофорных отложений из серосодержащих нефтепродуктов / Л.А. Нисельсон, Ю.А. Бейлин; Патентообладатель Л.А. Нисельсон. - № 2004121829/15; заявл. 19.07.2004 , опубл. 10.06.2005.
6. Сучков В.П. Пожарная опасность при хранении легковоспламеняющихся и горючих жидкостей на промышленных предприятиях / В.П Сучков. - М.: Стройиздат. – 1985. – 99 с.
7. Кузнецова С.А., Волков В.Н. Оценка аварийности резервуаров (парков) для хранения нефти и нефтепродуктов / С.А. Кузнецова, В.Н. Волков // Энергосбережение и энергоэф-фективность: Материалы VII Международной выставки-конгресса. –Томск, 2004.- С.25-27.
8. Ляпина Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов / Н.К. Ляпина . - М.: Наука, 1984.- 120 с.
9. Инструкция по зачистке резервуаров от остатков нефтепродуктов,14 января 2004 г. N 10-14/28.

10. Бояров А.Н., Карамышев В.Г. Исследование поведения пирофорных отложений при их нагревании в различных условиях / А.Н. Бояров, В.Г. Карамышев // Интервал. – 2008, № 9. – С.37-41.

11. Патент WO 8201408 Способ предотвращения образования пирофорных отложений из серосодержащих нефтепродуктов

12. Патент SU 825102 Способ предотвращения самовозгорания , пирофорных отложений сульфида железа

13. Коровникова Н.І., Бурдаш А.Ю., Олійник В.В. Дослідження складу піроформних відкладень резервуару Якимівської нафтобази ВАТ «Запоріжнафтопродукт» / Н.І. Коровникова, А.Ю. Бурдаш, В.В. Олійник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ.- 2014. - Вып. 36.- С. 107.

14. Правила безопасной эксплуатации и охраны труда для нефтеперерабатывающих производств. ПБЭ НП-2001. 11.12.2000.

15. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок: Пер. с англ.- М.: Химия, 1984.- С.131-146.