

*Н.І. Коровникова, к.х.н., доцент, доцент каф., НУЦЗУ,  
В.В. Олійник, к.т.н, доцент, заст. нач. каф., НУЦЗУ,  
Ф.М. Єфімкін, магістр, НУЦЗУ*

## **ПОЖЕЖНА НЕБЕЗПЕКА РЕЗЕРВУАРІВ НАФТОБАЗИ В УМОВАХ УТВОРЕННЯ ПІРОФОРНИХ СПОЛУК**

(представлено д-ром техн. наук Басмановим О.Є.)

Експериментально отримано дані про умови самозаймання зразків пірофорних відкладень резервуару Сахновщинської нафтобази в різних середовищах. Встановлено відсутність самозаймання зразків пірофорних сполук в середовищі з вмістом кисню менше 7%.

**Ключові слова:** пожежна безпека, пірофорні відкладення, самозаймання, резервуар вертикальний сталевий.

**Постановка проблеми.** Надзвичайні ситуації, пов'язані з пожежами та вибухами нафтопродуктів становлять значну загрозу життю людей. Основні чинники підвищеної пожежної небезпеки на обладнанні для зберігання нафтопродуктів проявляються під час готування до ремонту обладнання, включаючи резервуари вертикальні сталеві (РВС), їх виведення з нормального технологічного режиму та розкриття [1, 2]. При цьому створюються умови для вільного контакту компонентів обладнання та резервуарів з окислювачем повітря й утворення горючої пароповітряної суміші [3]. 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 відносять сульфіді і дисульфіді заліза, здатні в дрібнодисперсному стані до саморозігріву при окисленні киснем повітря та подальшому самозайманню [4, 5].

За даними [4, 5] пірофорні відкладення представляють собою сульфіді заліза типу  $Fe_xS_y$  та виникають шляхом хімічної взаємодії заліза з сірководнем і елементарною сіркою. Саме вони є головною причиною пожеж і вибухів на таких підприємствах [1,6]. Вказані процеси особливо актуальні внаслідок постійно зростаючого вмісту сірчаних сполук та води у складі видобутої нафти, що посилює агресивність середовищ, в яких працює технологічне обладнання нафтобаз.

Оскільки сульфіді знаходяться всередині обладнання в суміші з горючими і вибухонебезпечними вуглеводнями, стає очевидним, що небезпека загоряння пірофорних відкладень є одним з найбільш серйозних факторів пожежної небезпеки в РВС для зберігання нафтопродуктів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Небезпека корозії внутрішніх поверхонь РВС є не тільки в суцільній перфорації та корозійному розтріскуванні стінок і днищ резервуарів, але і в можливості займання нафтопродуктів внаслідок протікання екзотермічних корозійних реа-

кцій [6]. До числа таких реакцій відноситься взаємодія незахищеної поверхні заліза і його сульфідів (пірофорних сполук) з киснем повітря [5]. Теоретичні й практичні методи захисту внутрішніх стінок РВС та іншого обладнання, що експлуатується на нафтобазах, розроблено такими відомими вченими, як Бард В.Л. [1], Бояров А.Н. [3], Потапов С.С., Сокін Я.Г., Яговкін Н.Г. та іншими.

Повною гарантією проти утворення пірофорних з'єднань в резервуарі може бути або видалення сірки і сірководню з нафтопродукту, або ізоляція заліза від них шляхом нанесення антикорозійного покриття [7]. Оскільки пірофорні сполуки здатні утворюватися протягом порівняно короткого часу, очищення резервуара від старих корозійних відкладень не може оберігати їх від пірофорних явищ [5, 8]. На нашу думку, подальші дослідження щодо хімічних та пожежонебезпечних властивостей пірофорних відкладень РВС представляють актуальність, оскільки на даний час в науковій і технічній літературі відомостей про хімічні реагенти для нейтралізації самозаймання пірофорних відкладень в обладнанні нафтобаз недостатньо.

**Постановка завдання та його вирішення.** В роботі експериментально досліджено поведінку та вплив товщини зразків пірофорних відкладень резервуара типу РВС, в якому зберігається бензин А-95, Сахновщинської нафтобази та виявлено умови їхнього самозаймання.

Вважаючи на пожежовибухонебезпечні властивості пірофорних відкладень з резервуара, під час роботи пробовідбірника використовували герметизуючий пристрій [9]. Проби відбирали зішкрібом відкладень з внутрішньої поверхні даху та стінок резервуару вище рівня знаходження світлих нафтопродуктів, відкривши світловий люк пробовідбірником, виготовленим із іскробезпечного матеріалу. Місце відбору проб ми старалися не змінювати для того, щоб мати можливість порівняти отримані результати щодо зразків пірофорних сполук з даними роботи [9].

Здатність до самозаймання пірофорних відкладень залежить від їхнього складу і місця утворення, а також температури навколишнього середовища [7]. При цьому пориста структура пірофорних відкладень і домішки органічних речовин сприяють їхньому бурхливому окисленню. Особливу небезпеку становлять пірофорні відкладення, насичені важкими нафтопродуктами, так як вони схильні до саморозігріву, що сприяє загорянню пірофорних відкладень [3, 5].

Для характеристики небезпеки самозаймання зразків пірофорних відкладень РВС Сахновщинської нафтобази проведено дослідження їх під час нагрівання в різних умовах. Вивчення процесів, що виникають на поверхні та в об'ємі зразків проводили на спеціальній установці. Склад газового середовища в посудині створювали регулюванням подачі повітря, азоту, кисню за допомогою ротаметрів. Для створення середовища, що містить пару безпечної концентрації бензину та вологи, використовували ємності з відповідною рідиною. Дослідження проводили в ізотермічних умовах. Зразки випробовувалися в атмосфері повітря, азоту, повітряної суміші з різним вмістом кисню, повітря з насиченими при температурі 40°C парами бензину, повітря з насиченими при температурі 40°C парами води.

Дослідження зміни температури зразків пірофорних відкладень в залежності від часу при термостатуванні в атмосфері повітря дозволили виділити три періоди. Так, при температурах нижче  $170^{\circ}\text{C}$  у зразку не відбувається процесів, що призводять до саморозігріву. В інтервалі температур від  $170^{\circ}\text{C}$  до  $200^{\circ}\text{C}$  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  $200^{\circ}\text{C}$  відбувається спалах пірофорних зразків.

Для двох груп зразків – тонких (менше 3 мм) і товстих (товщиною більше 4 мм) – досліджувався вплив питомої поверхні теплообміну системи з навколишнім середовищем на процес їх самозаймання, при цьому з'являлися дим і полум'я. Візуальні спостереження свідчать, що самозаймання зразків пірофорних відкладень відбувається при температурі термостатування вище  $200^{\circ}\text{C}$ . Фізико-хімічні процеси в пірофорних відкладеннях, що супроводжуються втратою маси, починаються при температурі вище  $180^{\circ}\text{C}$ ; а температура початку димовиділення для товстих зразків складає  $100\text{-}120^{\circ}\text{C}$ , для тонких –  $150\text{-}220^{\circ}\text{C}$ .

На рис. 1 представлена температурно-часова залежність на поверхні та в центрі зразка пірофорного відкладення в процесі його термостатування при температурі парогазоповітряного середовища  $230^{\circ}\text{C}$ .

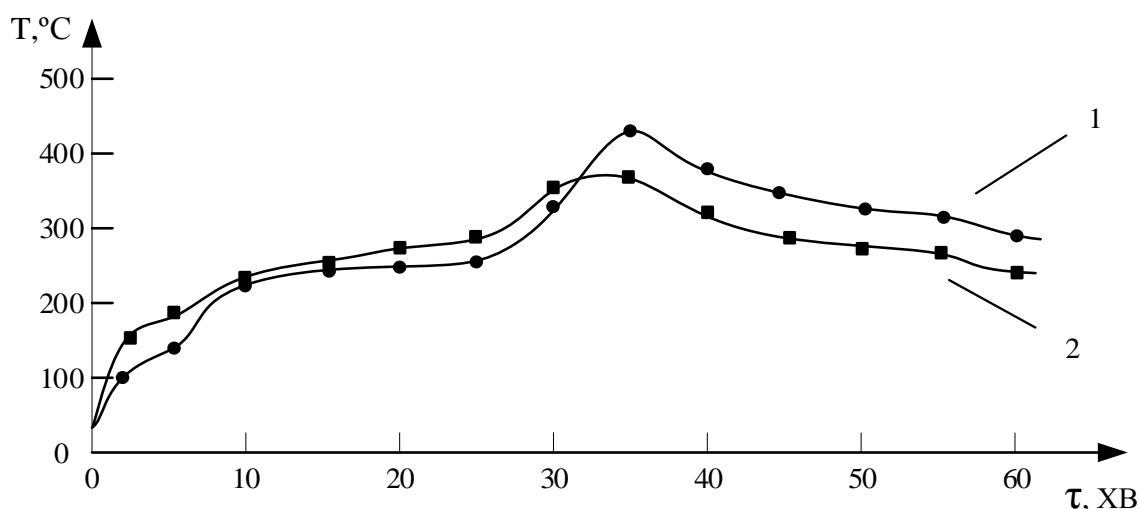


Рис. 1. Зміна температури зразків пірофорного відкладення з резервуара під час термостатування в повітряній атмосфері, насиченій парами бензину: 1 – центр зразка, 2 – поверхня зразка

Самонагрівання зразків пірофорних відкладень відбувається до максимальної температури  $408^{\circ}\text{C}$  в центрі і  $362^{\circ}\text{C}$  – на поверхні при подальшому її зниженні до температури термостатування. Переходу самонагрівання 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].

В роботі також досліджено вплив концентрації кисню на процес

самозаймання зразків пірофорних відкладень при температурі термостатування  $230^{\circ}\text{C}$  (рис. 2). Отримані дані свідчать про зростання температури самозаймання при зменшенні концентрації кисню. Самозаймання зразків пірофорних сполук в атмосфері з вмістом кисню менше 7% не відбувається, а при наближенні до граничної концентрації кисню (7%) індукційний період, пов'язаний із затримкою самозаймання, різко зростає.

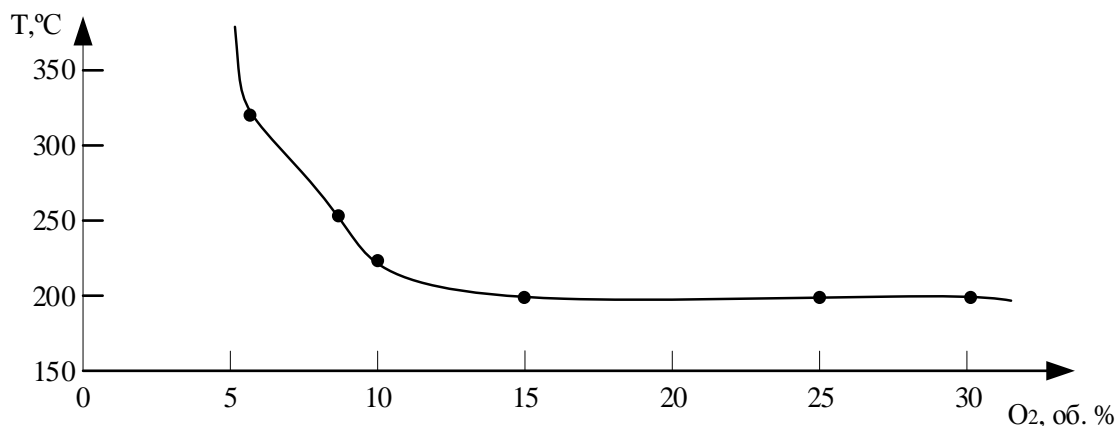


Рис. 2. Залежність температури зразка пірофорного відкладення в момент самозаймання від концентрації кисню,  $T = 230^{\circ}\text{C}$ .

Інертне середовище запобігає розвитку і обриває процес самонагрівання зразків пірофорного відкладення, а подача парів води, призводить до припинення полум'яного горіння та охолодженню зразка 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 зразків 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 їхнього складу, температури, концентрації кисню. Отже, безпека при експлуатації резервуарів типу РВС визначається властивостями металу та пірофорних відкладень, що утворюються в результаті корозії резервуарів.

**Висновки.** В роботі експериментально досліджено поведінку та вплив товщини зразків пірофорних відкладень резервуару Сахновщинської нафтобази в різних середовищах та виявлено умови їхнього самозаймання. Ймовірною причиною займання є сірка, яка випаровується з поверхні зразків і утворює з повітрям горючі суміші, що згорають блискучим полум'ям. Саморозігрів зразка відбувається до максимальної температури  $408^{\circ}\text{C}$  в центрі та  $362^{\circ}\text{C}$  - на поверхні при подальшому її зниженні до температури термостатування. Встановлено, що при зменшенні концентрації кисню температура самозаймання зразків пірофорних відкладень зростає; самозаймання зразків пірофорних сполук в атмосфері з вмістом кисню менше 7% не відбувається.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бард В.Л. Предупреждение аварий в нефтеперерабатывающих и нефтехимических производствах / В.Л. Бард, А.В. Кузин. – М.: Химия, 1984. – 248 с.
2. Кузнецова С.А. Оценка аварийности резервуаров (парков) для хранения нефти и нефтепродуктов / С.А. Кузнецова, В.Н. Волков // Энергосбережение и энергоэффективность: Материалы VII Международной выставки-конгресса. – Томск, 2004. – С.25-27.
3. Бояров А.Н. Обеспечение безопасности при эксплуатации резервуарных парков хранения нефти и нефтепродуктов / А.Н. Бояров, И.А. Сумарченкова // Молодежь и наука: реальность и будущее. Матер. II МПК. 3 марта 2009 г. – Невинномысск, 2009. – Т. VIII. – С.565-566.
4. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов / И.Л. Розенфельд. М: Metallurgia, 1969. – 448 с.
5. Ляпина Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов / Н.К. Ляпина. - М.: Наука, 1984.- 120 с.
6. Волков О.М. Пожарная безопасность резервуаров с нефтепродуктами / О.М. Волков. – М: Недра, 1984. – 149 с.
7. Пат. 2252639 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 23 F 15/00, С 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.
8. Сучков В.П. Пожарная опасность при хранении легковоспламеняющихся и горючих жидкостей на промышленных предприятиях / В.П. Сучков. – М.: Стройиздат. – 1985. – 99 с.
9. Коровникова Н.І. Дослідження складу пірофорних відкладень резервуару Якимівської нафтобази ВАТ «Запоріжнафтопродукт» / Н.І. Коровникова, А.Ю. Бурдаш, В.В. Олійник // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2014. – Вып. 36. – С.107-112.

Н.І. Коровникова, В.В. Олейник, Ф.М. Ефимкин

### **Пожарная опасность резервуаров нефтебазы в условиях образования пирофорных соединений**

Экспериментально получены данные об условиях самовоспламенения образцов пирофорных отложений резервуара Сахновщинской нефтебазы в разных средах. Установлено отсутствие самовоспламенения образцов в среде с содержанием кислорода менее 7 %.

**Ключевые слова:** пожарная опасность, пирофорные отложения, самовоспламенение, резервуар вертикальный стальной.

N.I. Korovnikova, V.V. Oleinik, F.M. Efimkin

### **Fire danger tank storage facilities in the conditions of formation of pyrophoric compounds**

The experimentally obtained data on the conditions of self-ignition of samples of pyrophoric deposits Sahnovschinskoy tank storage facilities in the different environments. The absence of self-ignition of samples in a medium with an oxygen content of less than 7%.

**Keywords:** Fire danger, pyrophoric deposits, self-priming, vertical steel tank.