

*Н.І. Коровникова, к.х.н., доцент, НУЦЗУ,  
А.Ю. Бурдаш, магістр, НУЦЗУ,  
В.В. Олійник, к.т.н., доцент, нач. каф., НУЦЗУ*

**ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ПІРОФОРНИХ ВІДКЛАДЕНЬ  
РЕЗЕРВУАРУ ЯКІМІВСЬКОЇ НАФТОБАЗИ  
ВАТ «ЗАПОРІЖНАФТОПРОДУКТ»**  
(представлено д-ром техн. наук Басмановим О.Є.)

Експериментально досліджено елементний склад зразків пірофорних відкладень з резервуару Якимівської нафтобази ВАТ «Запоріжнавтопродукт». Зроблено висновки про неоднорідність складу пірофорних відкладень.

**Ключові слова:** резервуар вертикальний сталевий, пірофорні відкладення, самозаймання, світлі нафтопродукти.

**Постановка проблеми.** У відповідності з Постановою Кабінету міністрів України № 990 [1], технологічне обладнання та резервуари нафтобаз відносяться до об'єктів підвищеної небезпеки. Статистичні дані про пожежі в резервуарах у нафтовій і нафтопереробній промисловості й у системі постачання нафтопродуктами свідчать про те, що близько 30% пожеж на працюючих резервуарах відбувається під час порушення технології, а приблизно 70% – без порушення технології [2]. Аналіз даних показує, що близько 90% пожеж і загорянь відбувається в резервуарах, заповнених нафтою і бензином. При цьому під час зберігання нафти й нафтопродуктів, навіть з незначним вмістом сірки, часто відбувається самоспалахування пірофорних відкладень, що утворюються на внутрішніх поверхнях резервуарів, та призводять до вибухів і пожеж [3]. Згідно даних [4], постійно зростаючий вміст сірчаних сполук та збільшений вміст води у складі видобутої нафти посилює агресивність середовищ, в яких працює технологічне обладнання нафтобаз та нафтопроводів. Отже, однією із актуальніших проблем є корозійні пошкодження вертикальних сталевих резервуарів для зберігання нафтопродуктів та пов'язані з ними наслідки утворення пожежонебезпечних пірофорних сполук.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Успіхи в області корозійної стійкості й захисту металевої поверхні вертикальних сталевих резервуарів та проблеми утворення в них пірофорних сполук пов'язані з іменами таких вчених, як І.Г. Абдулін, Ю.Л. Розельфельд, О.М. Волков, В.Л. Бард. Вони розробили теоретичні й практичні методи захисту внутрішніх стінок резервуарів вертикальних сталевих та іншого обладнання, що експлуатується на нафтобазах. Але і на цей час проблематичним є дослідження механізмів формування та елементного складу пірофорних відкладень, їхня поведінка в різних умовах і середовищах під час зберігання нафтоп-

родуктів. Також комплексно не розглянуті питання щодо ефективності зниження пожежної небезпеки резервуарів вертикальних сталевих за рахунок нейтралізації пірофорних відкладень.

**Постановка завдання та його вирішення.** В даній роботі досліджена небезпека самозаймання проб пірофорних сполук, що були взяті з резервуару вертикального сталевого місткості  $2000 \text{ м}^3$  Якимівської нафтобази ВАТ «Запоріжнафтопродукт». Проби для дослідження були відібрані спеціальним пробовідбірником, виготовленим із іскробезпечного матеріалу згідно методики [5]. Для цього проводили зішкріб відкладень з внутрішньої поверхні даху (дві проби) та стінок резервуару вище рівня знаходження світлих нафтопродуктів (дві проби), відкривши світловий люк. 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, а також дані щодо останньої чистки резервуару.

Згідно [4], пірофорні відкладення представляють собою суміш продуктів сірководневої корозії металу, механічних домішок, смолистих речовин та інших інгредієнтів органічного походження. При цьому дослідження [6] показали, що сульфід заліза утворюється при дії сірководню не на залізо, а на продукти його корозії. Найбільшою активністю володіють пірофорні відкладення, які утворюються при зберіганні світлих дистильованих нафтопродуктів, що містять елементарну сірку та сірководень. Випадки самозаймання пірофорних відкладень нафтопродуктів частіше спостерігаються в резервуарах з бензиновим дистилатом, отриманим при первинній перегонці сірчистих і високосірчистих нафт, рідше - при зберіганні бензинів від вторинних процесів переробки тих же нафт. Досліджувані пірофорні відкладення, в основному, повинні (теоретично) складатися з оксидів ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), гідроксидів ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) і сульфідів ( $\text{FeS}$  і  $\text{FeS}_2$ ) заліза та елементарної сірки, а також із сіркоорганічних сполук [4].

Здатність до самозаймання пірофорних відкладень залежить від їхнього складу і місця відкладення, 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 [4]. Слід зазначити, що самозаймання пірофорів можливо і при низьких температурах. Так, відомі випадки їхнього самозаймання при температурі повітря мінус  $20^\circ\text{C}$ . Це пояснюється тим, що пірофори мають низьку теплопровідність [3], і кількість теплоти, що виділяється при первинному повільному окисленні, акумулюється потім у всьому об'ємі відкладень, що призводить до їхнього саморозігріву до пожежонебезпечної температури. Процес самозаймання пірофорів відбувається, як правило, за схемою [4]: хімічний ім-

пульс (контакт з киснем), теплової імпульс - саморозігрів - загоряння (тління, полум'яне горіння).

Методом атомно-абсорбційної спектроскопії проведено аналіз складу двох проб (два паралельних виміру) пірофорних відкладень резервуару вертикального сталевого Якимівської нафтобази (табл. 1). Дослідження проводили на приладі фірми «Hitachi» моделі Z 8000 з електрохімічним атомізатором Н6А-600. Пробопідготовку зразків проводили за методикою [7]. Відтворюваність вимірювань характеризується значеннями стандартного відхилення 0,2%.

**Табл. 1. Результати елементного аналізу пірофорних відкладень**

№ зразка	Вміст елементу, %				
	Fe	S	O	C	H
1	98,8	72,1	0,8	4,6	0,8
2	97,9	70,6	0,7	4,4	0,7
3	112,6	25,0	0,6	7,2	0,9
4	115,2	24,6	0,7	7,6	0,9

Із табл. 1 видно, що за змістом сірки і заліза зразки 1 і 2 значно різняться з зразками відкладень 3,4. Це дозволяє зробити висновок про хімічну неоднорідність і складність складу досліджених пірофорів. Аналіз проб зразків пірофорів з інших резервуарів підтверджує цей висновок. Якщо прийняти, що основним компонентом пірофорних відкладень є виключно сульфід заліза формули  $Fe_xS_y$ , то з результатів, наведених у табл.1, в пробі 1 (№ зразка 1, 2) вміст сірки приблизно в 1,5 рази вище теоретично можливого, що свідчить про те, що в пробі присутня елементарна сірка. Насправді зразки пірофорних відкладень є багатокомпонентною сумішшю речовин і містять крім дисульфіда заліза ( $FeS_2$ ) і сульфідів сірки ( $FeS$ ) та інші компоненти, в тому числі і елементарну сірку.

Отже, у безкисневому середовищі резервуарів вертикальних сталевих утворюються дрібнодисперсні сульфідів з органічними домішками та накопичуються на днищах і стінках ємностей і резервуарів. Ці сульфідів є головною пожежонебезпечною складовою світлик нафтопродуктів [4, 6]. Таким чином, подальші дослідження хімічних властивостей пірофорних відкладень резервуарів вертикальних сталевих представляють актуальність, оскільки на даний час в науковій і технічній літературі відсутні відомості про спеціальні хімічні реагентах, здатних ефективно запобігати самозаймання 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 [6]. Інший шлях усунення освіти пірофорних сполук - застосування спеціальних або біметалевих сталей або покриттів, що захищають металеву поверхню від сірководневої корозії.

**Висновки.** У безкисневому середовищі резервуарів вертикальних сталевих Якимівської нафтобази утворюються дрібнодисперсні сульфідні з органічними домішками та накопичуються на днищах і стінках резервуарів. Ці сульфідні є головною пожежонебезпечною складовою зберігання світлич нафтопродуктів на нафтобазі.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Про внесення змін до постанови Кабінету Міністрів України від 11 липня 2002 р. N 956. Постанова Кабінету Міністрів України від 21 вересня 2011 р. N 990.
2. Волков О.М. Пожарная безопасность резервуаров с нефтепродуктами / О.М. Волков. – М: Недра, 1984. – 149 с.
3. Бард В.Л., Кузин А.В. Предупреждение аварий в нефтеперерабатывающих и нефтехимических производствах / В.Л. Бард, А.В. Кузин. – М.: Химия, 1984. – 248с.
4. Ляпина Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов / Н.К. Ляпина. – М.: Наука, 1984. – 120 с.
5. Правила безопасной эксплуатации и охраны труда для нефтеперерабатывающих производств. ПБЭ НП-2001. утв. Минэнерго РФ 11.12.2000.
6. Суханов В.П. Переработка нефти / В.П. Суханов. – М.: Высшая школа, 1979. – 335 с.
7. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии: [Пер. с англ.] / Р. Бок. – М.: Химия, 1984. – С.131-146.

Н.И. Коровникова, А.Ю. Бурдаш, В.В. Олейник

### **Исследование состава пирофорных отложений с резервуара Якимовской нефтебазы ОАО «Запорожнефтепродукт»**

Экспериментально исследован элементный состав пирофорных отложений из резервуара Якимовской нефтебазы ОАО «Запорожнефтепродукт». Сделаны выводы о неоднородности состава пирофорных соединений.

**Ключевые слова:** пожароопасность, резервуары вертикальные стальные, пирофорные отложения, самовоспламенение, светлые нефтепродукты.

N.I. Korovnykova, A.Yu. Burdash, V.V. Oliynik

### **The study of the pyrophoric deposits from the reservoir of Yakimovskaya tank farm of "Zaporozhnefteprodukt"**

It is experimentally studied the elemental composition of pyrophoric deposits from the reservoir of Yakimovskaya tank farm of "Zaporozhnefteprodukt." Conclusions were drawn about the heterogeneity of pyrophoric compounds.

**Keywords:** fire hazard, vertical steel tanks, pyrophoric deposits, self-priming, light oil.