

ЗНИЖЕННЯ НЕБЕЗПЕКИ ПІРОФОРНИХ ВІДКЛАДЕНЬ

*Коровникова Н.І., к.х.н., доцент,
Олійник В.В.¹, к.т.н., заст. нач. кафедри, доцент
Дубина О.М.², к.х.н., доцент*

¹ Національний університет цивільного захисту України

² Харківський національний аграрний університет ім. В. В. Докучаєва

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 нафтопереробних підприємств. Основними факторами й основними причинами, що сприяють виникненню та розвитку імовірних аварій на нафто переробних заводах є: відмова обладнання (корозія, зношення деталей, прокладок, деформація, вичерпання терміну служби); експлуатація негерметичного обладнання; 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).

В обладнанні установки з гідроочищення дистилятів дизельного палива можуть утворюватись дрібнодисперсні пожежонебезпечні сульфідні з органічними домішками та накопичуються на днищах і стінках ємностей і резервуарів. Це впливає негативно на матеріальний баланс проведення процесу гідроочищення та підвищує пожежовибухонебезпеку всього процесу гідроочищення на нафтопереробному заводі. 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 обладнання для зберігання нафтопродуктів та пов'язані з ними наслідки утворення пожежонебезпечних пірофорних сполук.

Небезпека корозії внутрішніх поверхонь резервуарів є не тільки в різній 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 кородуючої і покритою продуктами корозії поверхні на повітрі. Такі умови виникають під час спорожнення обладнання, резервуарів, коли їхні стінки безпосередньо взаємодіють з киснем повітря. Таким чином, вирішення цієї проблеми можливо пов'язано з розробкою інноваційних методів і засобів флегматизації пірофорних відкладень, очищення від них внутрішній поверхні ємнісного устаткування для зберігання нафтопродуктів.

Значна кількість аварійних ситуацій відбулися в обладнанні та резервуарах для зберігання високо сірчистих нафти та нафтопродуктів внаслідок виникнення займання пірофорних відкладень. Пірофорні відкладення утворюються за участю корозійних процесів на внутрішній металевій поверхні обладнання за рахунок хімічної реакції $Fe + S = FeS + FeS_2$ а також сульфідів заліза FeS , що містять, оксиди заліза Fe_2O_3 і Fe_3O_4 і вільну сірку.

В роботі вперше експериментально досліджено елементний склад пірофорних відкладень що утворюються в агресивних середовищах при зберіганні нафтопродуктів в установці ЛЧ-24-2000 Лисичанського нафтопереробного заводу. Ці сульфідні є пожежо-

вибухонебезпечною складовою обладнання процесу гідроочистки, де обертаються дистиляти дизельного палива. Для цього брали зразки пірофорних відкладень. Методом атомно-абсорбційної спектроскопії проведено аналіз складу проб пірофорних відкладень резервуару 5 з дизельним паливом. Дослідження проводили на приладі фірми «Hitachi» моделі Z 8000 з електрохімічним атомізатором Н6А-600.

В даній роботі також проведено тестування попередження самозаймання пірофорних сполук в досліджуваній системі. За основу експрес-методики тестування в даній роботі була покладена ідея запобігання займання пірофорів шляхом їхньої нейтралізації окислюючими розчинами. 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. Проте він не забезпечує пожежної безпеки на об'єкті, оскільки пірофорні відкладення водою змочуються погано, швидко висихають і знову стають здатними до самозаймання.

Розробку складу нейтралізуючих розчинів проводили експериментальним способом. В ході лабораторних експериментів ефективність нейтралізуючих хімічних композицій оцінювали по кількості самозаймань зразків пірофорного заліза при його контакті з повітрям. В якості окислюючого середовища були використані водні розчини пероксиду водню і перманганату калію. Отримані дані свідчать, що за змістом сірки і заліза зразки проб значно різняться, що, пов'язано з неоднорідністю складу пірофорних сполук. Аналіз проб зразків пірофорів з інших резервуарів підтверджує цей висновок.

Результати досліджень тестування попередження самозаймання пірофорів свідчать, що саме розчин пероксиду водню найбільш ефективний у боротьбі з самозайманням зразків пірофорних відкладень. Дуже часто пірофорні відкладення з інших міст забору, на відміну від відібраних нами з певних резервуарів та з обладнання, мають щільнішу структуру та складний склад. Тому для проведення подальших досліджень визначали концентрацію миючого інгредієнта, який збільшує проникаючу здатність окислюючого розчину та дозволяє нейтралізувати (флегматизувати) досить товсті шари відкладень пірофорів.

Отже, в обладнанні установки з гідроочищення дистилятів дизельного палива утворюються дрібнодисперсні пожежонебезпечні сульфідні з органічними домішками та накопичуються на днищах і стінках ємностей і резервуарів. Це впливає негативно на матеріальний баланс проведення процесу гідроочищення та підвищує пожежовибухонебезпечку всього процесу гідроочищення.

Практичне значення одержаних результатів полягає у використанні експериментальних досліджень щодо самозаймання пірофорних зразків при розробці даних термінів очистки обладнання процесу гідроочищення нафтопереробного заводу від пірофорних відкладень. Експериментальні результати тестування здатності хімічних речовин щодо попередження самозаймання пірофорів можуть бути використано для зниження небезпеки самозаймання пірофорних сполук.