

Сумарченкова Ирина Александровна,

Кандидат химических наук, доцент,
ФГОУ ВПО Самарский государственный технический университет

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В РЕЗЕРВУАРАХ С ВЫСОКО СЕРНИСТОЙ НЕФТЬЮ

Аннотация. Исследован механизм формирования и элементный состав пиррофорных отложений, образующихся при хранении сернистых нефтей в вертикальных цилиндрических резервуарах.

Ключевые слова: Нефть, сера, резервуар, пиррофорные отложения.

Увеличивающаяся сернистость и обводненность добываемых нефтей, усиливает агрессивность сред, в которых работает технологическое оборудование. Одной из актуальных проблем становятся коррозионные повреждения резервуаров и связанные с ними последствия: аварийные ситуации, приводящие к разливу нефти и попаданию ее в окружающую среду. При эксплуатации резервуарного парка хранения нефти образуются пиррофорные отложения, представляющие собой слоистые или пористые твердые образования, способные к самовозгоранию и самовоспламенению. Отложения, образующиеся при участии коррозионных процессов на внутренней металлической поверхности резервуара, содержат сульфиды железа от FeS до FeS₂, оксиды железа FeO₃ и FeO₄, нефтепродукты и свободную серу. Они образуются на внутренней поверхности стенок и кровли резервуара, при контакте металла с сернистой нефтью и ее парами. Активность пиррофорных отложений, т.е. склонность к самовозгоранию, определяется их химическим составом. Для оценки этих отложений как источников зажигания, прогнозирования их пожаровзрывоопасности, разработке перспективных методов профилактики, необходимо исследование химического состава, условий образования.

В процессе проведения исследований определяли элементный состав пиррофорных отложений, образующихся в процессе эксплуатации нефтехранилищ при хранении нефти Радаевского месторождения методом атомно-абсорбционной спектроскопии [1].

По содержанию серы и железа образцы 1 и 2 значительно различаются. Это позволяет сделать вывод о химической неоднородности и сложности состава исследованных пиррофорных отложений. Исследования образцов пиррофорных отложений из второй партии подтвердили этот вывод.

Таблица 1

Результаты элементного анализа пиррофорных отложений первой партии

| Образец | Элемент, % | | | | Примечание |
|---------|------------|----------|---------|---------|-------------------------------------|
| | Fe | S | C | H | |
| 1 | 10,5±0,8 | 76,2±2 | 0,6±0,1 | 0,7±0,2 | Внешний вид: губчатая структура |
| 2 | 22,0±1,0 | 46,8±1,4 | 0,8±0,1 | 0,6±0,2 | Внешний вид: пластинчатая структура |

Исследуемые пиррофорные отложения в основном должны (теоретически) состоять из оксидов (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃), гидроксидов (Fe (OH)₂, Fe (OH)₃) и сульфидов (FeS и FeS₂) железа и элементарной серы (S), которые имеют следующий элементный состав (таблица 2).



Таблица 2

Теоретический элементный состав неорганических веществ,
 входящих в состав пиррофорных отложений

| Вещество | Молекулярная масса | Элемент, % | | | |
|--------------------------------|--------------------|------------|-----------|----------|----------|
| | | Fe | O | S | H |
| Оксиды | | | | | |
| FeO | 71,839 | 77,72937 | 22,27063 | | |
| Fe ₃ O ₄ | 231,516 | 72,35785 | 20,73161 | | |
| Fe ₂ O ₃ | 159,677 | 69,94119 | 20,0392 | | |
| Гидроксиды | | | | | |
| Fe (OH) ₂ | 89,838 | 62,15633 | 35,61744 | | 2,226229 |
| Fe (OH) ₃ | 106,817 | 52,26654 | 44,923545 | | 2,808016 |
| Сульфиды | | | | | |
| FeS | 87,9 | 63,52673 | | 36,47327 | |
| FeS ₂ | 119,96 | 46,54885 | | 53,45115 | |

Если принять, что основным компонентом пиррофорных отложений является исключительно FeS₂ то даже в этом случае, как следует из результатов, приведенных в таблицах 1 и 2, в образце 1 содержание серы 76,6 % в 1,64 раза выше теоретически возможного, что свидетельствует о наличии в образце свободной элементарной серы. На самом деле образцы пиррофорных отложений являются многокомпонентной смесью веществ и содержат кроме дисульфида железа (FeS₂) и сульфида серы (FeS) и другие компоненты, в том числе и элементарную серу.

Образцы пиррофорных отложений из второй полученной партии анализировали методами пиролизической газовой хроматографии, методом потенциометрического титрования и методом атомно – абсорбционной спектроскопии. Результаты анализа двух образцов (порошкообразные пробы бурого цвета) из второй полученной партии пиррофорных отложений представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты элементного анализа пиррофорных отложений второй партии (n = 4÷5, P = 0,95)

| Образец | | | Элемент, % | |
|---------|----------------------------------|---------------------|------------|----------|
| № | Обработка | Точка отбора пробы | Fe | S |
| 3 | Исходный | - | 30,3±1,2 | 56, ±2,0 |
| | Термообработка 400 °C на воздухе | Внешняя поверхность | 51,4±1,0 | 18,7±0,6 |
| | Термообработка 400 °C на воздухе | Центральная область | 53,4±1,0 | 15,2±0,5 |
| 5 | Исходный | - | 31,7±1,2 | 55,5±2,0 |
| | Термообработка 400 °C на воздухе | Внешняя поверхность | 53,8±0,9 | 12,6±0,5 |
| | Термообработка 400 °C на воздухе | Центральная область | 47,0±1,5 | 12,3±0,5 |



Из результатов элементного анализа образцов 3 и 5 (второй партии), представленных в таблице 3, видно, что для этих образцов содержание серы находится на уровне теоретически максимально возможного (для дисульфида железа FeS_2). Хотя сравнение содержания серы в исходных образцах и образцах, подвергнутых термообработке (400°C на воздухе) показывает, что сера в образцах содержится как в виде элементарной серы, так и в виде более термостойких соединений – сульфидов (FeS_x).

Сорбционные свойства любого материала определяются с одной стороны его химической природой и, с другой стороны – его геометрической структурой. Геометрическая структура сорбента включает в себя представление о характере пористости данного материала. Пористость определяет величину удельной поверхности и доступность пор сорбента для молекул сорбируемых веществ. Причем в адсорбционных процессах геометрическая структура сорбента имеет часто большее значение, чем химия поверхности. Поэтому вопросам определения параметров пористой структуры уделяется особое внимание при оценке свойств пористых веществ.

Для изучения пористой структуры адсорбентов и адсорбционных свойств разработаны различные методы, позволяющие определить основные структурные характеристики пористых веществ (s , v , d , а также распределение объемов пор по их размерам) и охарактеризовать влияние химии поверхности адсорбентов на их адсорбционные свойства. Здесь для определения удельной поверхности изучаемых пирофорных отложений был использован экспрессный метод тепловой десорбции.

По изменению теплопроводности газового потока (гелий с добавкой азота), проходящего через трубку с измеряемым образцом, определяли количество азота, адсорбированного поверхностью образца из газовой смеси при охлаждении его жидким азотом и десорбированного при последующем разогревании образца до комнатной температуры [2].

Смесь азота, сильно адсорбирующегося при температуре жидкого азота, и гелия определенного состава (5...10 % N_2) пропускали через фильтры для очистки и осушки газов, сравнительную ячейку катарометра (детектор по теплопроводности) и U-образную трубку, в нижнюю часть которой помещали анализируемый образец. Из колонки газовая смесь поступала в измерительную ячейку детектора и, пройдя через пенный измеритель потока, выходила из установки. Сигнал детектора поступал на записывающий потенциометр. Когда колонку с адсорбентом погружали в жидкий азот, из газовой смеси начинал адсорбироваться азот. В процессе адсорбции азота менялся состав выходящего из колонки газа, а поэтому и его теплопроводность. После того как катарометр регистрировал адсорбционное равновесие U-образную трубку с адсорбентом «размораживали», убирая дьюар с жидким азотом, и количество десорбированного из образца азота определяли по площади хроматографического пика. Таким образом, записывали два пика – адсорбционный и десорбционный. Затем определяли площади пика исследуемого – S и эталонного образца – S_0 , той же химической природы.

В результате проведенного исследования была измерена удельная поверхность нескольких образцов пирофорных отложений. Значение удельной поверхности изученных образцов составляло 0,5...1,5 $\text{m}^2/\text{г}$, что свидетельствует об относительно высокой пористости пирофорных отложений, которая и определяет их пирофорную активность. Данные могут быть использованы при разработке мероприятий по повышению пожарной безопасности резервуаров с сернистой нефтью, что будет способствовать обеспечению экологической безопасности в товарных парках.



Список литературы:

1. Бояров А.Н. Определение удельной поверхности пирофорных отложений методом тепловой десорбции // Энергоэффективность. Проблемы и решения. Матер. научн.-практ. конф. 23 октября 2008 г. в рамках VIII Российского энергетического форума. (Уфа, 2008. (С. 56-57.
2. Бояров А.Н. Дифференциальный термогравиметрический анализ модифицированных пирофорных отложений // Энергоэффективность. Проблемы и решения. Матер. научн.-практ. конф. 23 октября 2008 г. в рамках VIII Российского энергетического форума. (Уфа, 2008. (С. 48-50.

