

Н.А. Заседателева, И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, И.Р. Бегишев
ОБРАЗОВАНИЕ ПОЖАРООПАСНЫХ ПИРОФОРНЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ
В СЕРОВОДОРОДНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Анализ статистических данных показывает, что с каждым годом в нефтяной и газовой промышленности растет число взрывов и пожаров, связанных с самовозгоранием пирогорных сульфидов железа. Сульфиды железа образуются в технологическом оборудовании, резервуарах, нефтяных скважинах в результате взаимодействия продуктов коррозии с сероводородом, содержащимся в сернистой нефти.

Наиболее опасно образование пирогорных отложений в резервуарах хранения нефти, где их самовозгорание может привести к воспламенению паровоздушной смеси и взрыву.

Пирогорные отложения на поверхности оборудования представляют собой слоистые или пористые твердые образования. На поверхности отложений кристаллизуется элементарная сера, являясь теплоизолятором и повышая способность к самовозгоранию. Активность пирогорных отложений, т.е. склонность к самовозгоранию, определяется их химическим составом.

Отложения, образующиеся при участии коррозионных процессов на внутренней металлической поверхности резервуара, содержат сульфиды железа от FeS до FeS_2 , оксиды железа FeO_3 и FeO_4 , нефтепродукты и свободную серу. Они образуются на внутренней поверхности стенок и кровли резервуара, где металл контактирует с сернистой нефтью и ее парами.

Исследования методом оптической микроскопии показали, что в составе исходных отложений по всей их толще присутствуют множественные блестящие геометрически правильные кристаллы. Кубическая форма кристаллов и их окраска позволяют предположить, что это сульфиды железа типа пирит или марказит.

Состав пирогорных отложений определяется условиями их формирования, которые, в зависимости от места положения в резервуаре, могут заметно отличаться.

Основная часть коррозионных отложений, образовавшихся в верхней части резервуара, представлена сульфидами железа типа FeS_x . Одновременно с сульфидами железа в состав коррозионных отложений в небольшом количестве входят его оксиды или гидроксиды. В коррозионных отложениях, образовавшихся на стенках резервуара, количество сульфидов железа существенно меньше. Их основной составляющей является железо в окисленной форме.

В табл. 1 приведены результаты послойного энергодисперсионного анализа образца пирогорных отложений, сформировавшихся в верхней

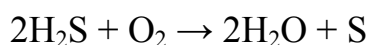
части резервуара.

Таблица 1

№ п/п	Расстояние от поверхности металла, мм	Содержание элемента, ат. %	
		Fe	S
1	<0,5	49	48
2	0,5-1	16	82
3	1-2	2,6	95
4	5-10	4,3	93
5	12-15	9,7	88
6	15-20	16	82
7	27-33	20	77

По мере удаления от поверхности непрочкорродировавшей части металла содержание серы резко увеличивается, а затем постепенно снижается. Там, где атомное соотношение между Fe и S превышает 1:2, пиррофорные отложения содержат много свободной серы.

Высокое содержание свободной серы в пиррофорных отложениях, образовавшихся на внутренней поверхности кровли резервуара, связано с тем, что образование этих отложений происходило вблизи дыхательного клапана, где концентрация кислорода достаточно высокая. Как было установлено, основная масса свободной серы образуется по газофазной реакции:



Образование кристаллов элементарной серы наблюдали внутри резервуара на окрашенной поверхности металла, т.е. без участия коррозионных процессов.

В связи с этим можно предположить, что создание в резервуаре азотной подушки резко снизит содержание свободной серы в пиррофорных отложениях. Пиррофорные отложения, сформировавшиеся в таких условиях, будут содержать в основном сульфиды железа.