

Н.А. Заседателева, Б.А. Шишканов, И.И. Ащеулова,
И.И. Реформатская, И.Р. Бегишев

КОРРОЗИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПИРОФОРНЫХ ПРОДУКТОВ В НЕФТЯНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ С АЗОТНОЙ ПОДУШКОЙ

Опасность коррозии внутренних поверхностей резервуаров заключается не только в сквозной перфорации и коррозионном растрескивании стенок и днищ резервуаров, но и в возможности воспламенения нефти и нефтепродуктов вследствие протекания экзотермических коррозионных реакций. К числу таких реакций могут относиться взаимодействие незащищенной поверхности железа и его сульфидов (пирофорных соединений) с кислородом воздуха. Вероятность и интенсивность протекания указанных реакций резко возрастает при выходе корродирующей и покрытой продуктами коррозии поверхности на воздух. Такие условия возникают при опорожнении резервуаров, когда их оголяющиеся стенки вступают в непосредственное соприкосновение с кислородом воздуха.

В последние годы для пожаровзрывозащиты резервуаров используется газообразный азот, который подаётся в них для компенсации разрежения при больших и малых дыханиях.

Такой способ в настоящее время используется в резервуарном парке Радаевской УПН ОАО "Самаранефтегаз". Как показали предварительные испытания, проведённые в резервуарах с азотной подушкой, скорость коррозии резервуарной стали в результате уменьшения концентрации кислорода в газовом пространстве резервуара снизилась в несколько раз.

Это дало основание полагать, что если образование сульфидов железа идет не напрямую через взаимодействие H_2S и других сернистых соединений с Fe, а через образующиеся в процессе коррозии окислы и гидрокислы, то скорость образования пирофорных отложений тоже снизится в несколько раз.

Изменение состава газовой среды при переходе на азотную подушку повлияет и на состав, и вследствие этого на пирофорную активность образующихся отложений, поскольку пирофорная активность отложений напрямую зависит от их состава.

Пирофорность отложениям придают содержащиеся в них сульфиды железа (Fe_xS_y) и свободная сера (S). Крайними формами сульфидов железа являются сульфид (FeS) и дисульфид (FeS_2). Более активной формой является дисульфид железа. В результате его взаимодействия с кислородом воздуха происходит интенсивный разогрев:



Содержащаяся в пирофорных отложениях свободная сера при $T = 113-120$ °С начинает плавиться и испаряться, а при $T = 180-220$ °С – самовоспламеняется. Таким образом, в пирофорных отложениях наиболее опасными являются FeS_2 и S.

Для изучения образования пирофорных отложений в сырьевом и товарном резервуарах с азотной подушкой были размещены образцы из резервуарной стали. После экспозиции в течение 12912 часов на образцах были обнаружены отложения, представляющие собой неструктурированную темно-коричневую маслянистую массу с отдельными блестящими вкраплениями.

Масса отложений, образовавшихся в товарном резервуаре, примерно в 2 раза больше, чем в сырьевом. После снятия отложений с образцов и их отмывки от нефти и нефтепродуктов были выделены неорганические продукты, представляющие собой мелкие кристаллы размером не более 0,5 мм.

Химический состав неорганической части отложений определяли методом энергодисперсионного анализа с помощью электронного микроскопа JSM-35. В табл.1 представлены полученные результаты. Их анализ приводит к выводу о том, что неорганическая часть отложений представляет собой практически чистый FeS.

В отложениях практически отсутствуют дисульфид FeS_2 и свободная S, которые в больших количествах присутствовали в пирофорных отложениях, извлеченных из резервуаров до установки азотной подушки.

Таблица 1

Химический состав нерастворимой части отложений, атом. %

Химический элемент	Резервуар			
	Товарный		Сырьевой	
	Навеска 1	Навеска 2	Навеска 1	Навеска 2
Fe	44,95	41,56	46,76	46,09
S	45,38	51,13	43,67	47,79
Al	0,93	1,39	0,34	0,00
Si	1,36	1,27	7,74	3,47
Ca	1,62	1,1	0,46	0,66
Mn	0,45	0,41	0,27	0,64
Ti	0,31	0,09	0,00	0,00
Cl	0,85	0,42	0,38	0,60

Сопоставление масс Fe, ушедшего с образца и превратившегося в сульфид, позволяет сделать вывод, что на поверхности металла протекают одновременно две реакции:

- первая – коррозии с образованием оксидов и гидроксидов;

- вторая – образования пиррофорных продуктов.

Наличие сульфидов Fe на внешнем слое, граничащем с газовой фазой, дает основание полагать, что действительно первой реакцией является образование окислов и гидроокислов, а второй, следующей за ней реакцией, – образование сульфидной части отложений.

Таким образом, уменьшение концентрации кислорода в газовом пространстве резервуара приводит к снижению не только скорости коррозии резервуарной стали, но и скорости образования серосодержащих отложений и уменьшению их пиррофорной активности.