

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ
И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

Академия Государственной противопожарной службы

На правах рукописи



Петрилин Дмитрий Андреевич

**АНТИКОРРОЗИОННОЕ ЛАКОКРАСОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ
ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ
РЕЗЕРВУАРОВ С СЕРНИСТОЙ НЕФТЬЮ**

Специальность: 2.10.1. Пожарная безопасность
(технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Реформатская Ирина Игоревна

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СТАТИСТИКИ ПОЖАРОВ НА НЕФТЯНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ И ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ИХ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ	12
1.1 Статистика и примеры пожаров на нефтяных резервуарах по причине самовозгорания пирофорных коррозионных отложений	12
1.2 Анализ пожарной опасности пирофорных коррозионных отложений на поверхности нефтяных резервуаров.....	18
1.3 Требования к вертикальным стальным резервуарам, предназначенным для хранения сернистой нефти	25
1.4 Антикоррозионные лакокрасочные покрытия для защиты поверхности нефтяных резервуаров	30
1.5 Механизм образования пирофорных коррозионных отложений на поверхности нефтяных резервуаров, методы защиты от роста пирофоров.....	35
1.6 Выводы по первой главе.....	43
ГЛАВА 2 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ	45
2.1 Выбор компонентов многослойного антикоррозионного лакокрасочного покрытия	45
2.2 Методика определения эффективности защитного действия многослойных антикоррозионных покрытий.....	48
2.2.1 Объекты исследования и способы их подготовки.....	48
2.2.2 Образцы для испытаний	49
2.2.3 Подготовка поверхности образцов.....	50
2.2.4 Испытательные среды	51
2.2.5 Исследование поверхности образцов.....	53
2.2.6 Расчёт скорости равномерной, локальной и общей коррозии	54
2.3 Лабораторный стенд для определения эффективности защитного действия многослойных антикоррозионных покрытий	59

2.3.1 Основные приборы	59
2.3.2 Сосуды для коррозионных испытаний и размещение в них образцов...	60
2.4 Определение защитной способности антикоррозионных покрытий в лабораторных условиях	62
2.5 Выводы по второй главе.....	71
ГЛАВА 3 НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ	73
3.1 Проведение натуральных испытаний многослойных антикоррозионных покрытий	73
3.2 Анализ результатов натуральных испытаний.....	79
3.2.1 Натурные испытания на нефтяном резервуаре (приёмо-сдаточный пункт «Серные воды», Самарская область)	79
3.2.2 Натурные испытания в газосепараторе (город Отрадный, Самарская область)	83
3.3 Расчёт времени до появления первых случаев аварийной разгерметизации оборудования, защищённого разработанным покрытием	87
3.4 Расчёт времени до образования на внутренней поверхности оборудования слоя пирофоров, способного к самовозгоранию.....	88
3.5 Выводы по третьей главе.....	91
ГЛАВА 4 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ РЕЗЕРВУАРОВ С СЕРНИСТОЙ НЕФТЬЮ.....	93
4.1 Сплошность разработанного покрытия по результатам коррозионно-электрохимических испытаний	93
4.2 Температура воспламенения лакокрасочных покрытий различного химического состава	98
4.3 Выводы по четвёртой главе	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	105

ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное) РЕЗУЛЬТАТЫ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	123
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (обязательное) АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Одна из основных задач нефтегазовой отрасли промышленности России – стабильная ежегодная добыча нефти на уровне 525 миллионов тонн с возможностью увеличения [1–3]. Для хранения больших объемов нефти и нефтепродуктов используются резервуары различных конструкций, среди которых наиболее широкое распространение получили резервуары вертикальные стальные (РВС) [4, 5]. В России насчитывается более 660 резервуарных парков с количеством резервуаров более 50 тысяч единиц [6, 7].

Существенное влияние на техническое состояние нефтяного оборудования (до 30–50 % всех дефектов РВС) и режим его эксплуатации оказывает коррозия [7–13]. Одной из причин возникновения пожаров нефтяных резервуаров является самовозгорание пиррофорных коррозионных отложений, образующихся на внутренней поверхности резервуаров и представляющих собой продукты коррозии элементов их конструкции. Примерно половина всех пожаров, происходящих на объектах нефтегазовой отрасли промышленности (48 %), возникает на резервуарах для хранения жидких углеводородов [14–19].

Существует несколько методов противокоррозионной защиты нефтяных РВС, предотвращающих образование коррозионных, в том числе и пиррофорных, отложений на их внутренней поверхности [20–21]. Одним из часто используемых методов противокоррозионной защиты является нанесение изолирующих антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Однако большинство выпускаемых и применяемых в настоящее время покрытий не выполняет требуемых защитных функций при использовании в РВС, предназначенных для хранения сернистой нефти и серосодержащих нефтепродуктов [20, 22].

Нанесение лакокрасочных покрытий для защиты резервуаров с сернистой нефтью от коррозии оказывается малоэффективным вследствие несоответствия показателей защитной способности применяемых в настоящее время покрытий требованиям нормативной и технической документации. Для предотвращения

образования пиррофорных отложений и снижения пожаровзрывоопасности при эксплуатации РВС с сернистой нефтью необходима разработка и применение новых защитных покрытий, обладающих повышенной эффективностью в условиях высокой коррозионной активности сред, с которыми контактируют внутренние поверхности резервуаров.

Степень разработанности темы исследования. Изучению процесса коррозии резервуаров с сернистой нефтью, оценке последствий образования пиррофорных коррозионных отложений на внутренней поверхности РВС и вопросу предотвращения их образования посвящены работы И.И. Реформатской и И.Р. Бегишева [23–46], С.А. Сырбу [47–49], В.П. Назарова [50–52], А.П. Петрова [53–54] и др. [6, 14, 21, 55–59]. Результаты работ некоторых исследователей в данной области использованы при разработке нормативной документации, регламентирующей проектирование, строительство и эксплуатацию РВС различного номинального объёма.

Изучению механизма образования пиррофорных коррозионных отложений и методам защиты от них посвящены работы ряда зарубежных учёных (R.I. Hughes, P. Li, L. Smith и др. [60–67]).

Однако в указанных работах отечественных и зарубежных исследователей вопрос антикоррозионной защиты нефтяных РВС посредством применения лакокрасочных покрытий практически не рассмотрен. В последнее время стали появляться исследования, рассматривающие новые подходы к проблеме защиты РВС с сернистой нефтью от коррозии с применением инновационных лакокрасочных полимерных материалов (работы В.А. Головина [68–73], З.А. Закировой [13]).

Интерес к разработке новых многослойных лакокрасочных покрытий базируется на том, что большая часть покрытий, используемых в настоящее время для противокоррозионной защиты оборудования объектов нефтегазовой отрасли промышленности, является малоэффективной. В то же время применение многослойных покрытий на акриловой основе успешно реализовано при

осуществлении антикоррозионной защиты оборудования в других отраслях промышленности.

Таким образом, **целью диссертационной работы** является разработка многослойного антикоррозионного лакокрасочного покрытия, обеспечивающего пожаровзрывобезопасность резервуаров при хранении сернистой нефти.

Для достижения поставленной цели в ходе выполнения работы были решены следующие **задачи исследования**:

– анализ условий образования пиррофорных коррозионных отложений на поверхности резервуаров с сернистой нефтью и статистики пожаров по причине самовозгорания пиррофоров;

– разработка методики определения эффективности защитного действия многослойных антикоррозионных лакокрасочных покрытий, выбор оптимальной композиции покрытия с учётом влияния состава каждого из его слоёв на эффективность защитного действия всего покрытия;

– проведение испытаний по определению эффективности защитного действия разработанного лакокрасочного покрытия, выявление эмпирических зависимостей скорости образования пиррофорных коррозионных отложений на поверхности нефтяного резервуара от различных видов обработки поверхности;

– определение температуры воспламенения разработанного лакокрасочного покрытия, обоснование безопасного режима эксплуатации нефтяного оборудования при применении данного покрытия на объектах нефтегазовой отрасли промышленности.

Объектом исследования является процесс образования и самовозгорания пиррофорных коррозионных отложений на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью.

Предмет исследования – антикоррозионное лакокрасочное покрытие, предназначенное для предотвращения образования на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью коррозионных отложений, способных самовозгораться.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработана методика определения эффективности защитного действия многослойных антикоррозионных лакокрасочных покрытий.
2. Получено антикоррозионное лакокрасочное покрытие для защиты резервуаров с сернистой нефтью от пожаров и взрывов по причине самовозгорания пирофорных коррозионных отложений с учётом влияния состава каждого из его слоёв на эффективность защитного действия всего покрытия.
3. Выявлены эмпирические зависимости скорости образования пирофорных коррозионных отложений на внутренней поверхности нефтяного резервуара от различных видов обработки поверхности.
4. Определена температура воспламенения разработанного лакокрасочного покрытия, оценена безопасность его применения на объектах нефтегазовой отрасли промышленности.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что в ходе выполнения работы сформирован подход к повышению пожаровзрывобезопасности резервуаров с сернистой нефтью, заключающийся в нанесении на их внутреннюю поверхность многослойного лакокрасочного покрытия с учётом влияния состава каждого из его слоёв на эффективность защитного действия всего покрытия. Разработан состав антикоррозионного лакокрасочного покрытия, снижающего скорость коррозии и предотвращающего образование пирофорных отложений на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью.

Методология и методы исследования. В процессе выполнения работы использованы методы объектно-ориентированного анализа, физического эксперимента, наблюдения, сравнения, нахождения эмпирической зависимости на основе математической обработки экспериментальных данных, обобщения.

Информационная основа исследования – отечественные и зарубежные литературные источники, нормативные документы, материалы разборов пожаров на резервуарных парках и объектах нефтегазовой отрасли промышленности, а также научно-исследовательских работ в области защиты РВС от коррозии.

Положения, выносимые на защиту:

- методика определения эффективности защитного действия антикоррозионных лакокрасочных покрытий;
- антикоррозионное лакокрасочное покрытие для защиты нефтяных резервуаров от пожаров и взрывов по причине самовозгорания пирофорных коррозионных отложений;
- эмпирические зависимости скорости образования пирофорных коррозионных отложений на внутренней поверхности резервуара с сернистой нефтью от различных видов обработки поверхности;
- температура воспламенения разработанного лакокрасочного покрытия, оценка безопасности применения данного покрытия на объектах нефтегазовой отрасли промышленности.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается: соблюдением условий моделирования при проведении лабораторного эксперимента; удовлетворительной сходимостью показателей защитной способности антикоррозионных лакокрасочных покрытий, полученных при нанесении на модельную поверхность в лабораторных условиях, с данными, полученными в результате проведения натуральных экспериментов; использованием поверенных измерительных приборов, апробированных методик измерения и обработки данных; внутренней непротиворечивостью результатов.

Практическая значимость исследования подтверждена использованием результатов при разработке рекомендаций по уменьшению скорости образования пирофорных отложений в резервуарах с сернистой нефтью и повышению пожарной безопасности резервуарного парка АО «Самаранефтегаз» и на научно-производственном предприятии «Криосервис». Результаты диссертации были использованы в ходе выполнения научно-исследовательской работы на тему: «Проведение научных исследований для получения исходных данных по использованию протекторов для противокоррозионной защиты внутренней поверхности кровли резервуаров с сернистой нефтью». Также результаты работы

использованы при подготовке научно-педагогических кадров в Академии ГПС МЧС России.

Апробация работы. Результаты работы доложены на 10-ти международных и 7-ми всероссийских конференциях. Основными из них являются:

– XXIX Международная научно-техническая конференция «Системы безопасности – 2020» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2020 г.) [74];

– X Международная научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2021» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2021 г.) [75];

– V Международная научно-практическая конференция, посвящённая Всемирному дню гражданской обороны «Гражданская оборона на страже мира и безопасности» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2021 г.) [76];

– XXX Международная научно-техническая конференция «Системы безопасности – 2021» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2021 г.) [77];

– XI Международная научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2022» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2022 г.) [78];

– XIII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы пожарной безопасности, предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций» (г. Кокшетау, Казахстан, 2022 г.) [79];

– XII Международная научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2023» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2023 г.) [80];

– II Международная научно-практическая конференция «Обработка поверхности и защита от коррозии» (г. Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023 г.) [81];

– X Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов» (г. Иваново, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2023 г.) [82].

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе 4 в журналах из Перечня ВАК России, и 3 в журналах, размещаемых в Scopus.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Содержание работы изложено на 131 странице машинописного текста, включает в себя 28 таблиц, 35 рисунков, список литературы из 132 наименований.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СТАТИСТИКИ ПОЖАРОВ НА НЕФТЯНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ И ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ИХ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

1.1 Статистика и примеры пожаров на нефтяных резервуарах по причине самовозгорания пиррофорных коррозионных отложений

На основе статистических данных, представленных МЧС России [83–87], публикаций в журнале «Нефтегазовое дело» [57, 88], а также ряда других работ [12–13, 55, 58–59, 89–93] проведён анализ пожаров на объектах нефтегазовой отрасли промышленности за 2018–2022 гг.

Ниже представлены статистические данные по количеству пожаров на объектах нефтегазовой отрасли промышленности за 2018–2022 гг. (таблица 1.1). Результаты анализа показывают, что ежегодное количество пожаров имеет тенденцию к увеличению.

Таблица 1.1 – Пожары на объектах нефтегазовой отрасли промышленности

Год	Количество пожаров в нефтегазовой отрасли	Общее количество аварий в отрасли
2018	8	10
2019	12	19
2020	5	9
2021	7	12
2022	11	16
Всего	43	66

Общее количество аварий на объектах нефтегазовой отрасли промышленности и количество аварий, сопровождающихся пожаром, в период 2018–2022 гг. находятся примерно на одном уровне. Общий материальный ущерб от пожаров превысил несколько миллиардов рублей.

На диаграмме (рисунок 1.1) показано, как изменялась с годами доля пожаров от общего количества аварий на объектах нефтегазовой отрасли промышленности.

Необходимо отметить, что в указанный период времени доля пожаров от общего количества аварий на объектах отрасли находится на стабильно высоком уровне (более 50 % от общего количества аварий сопровождается пожаром).



Рисунок 1.1 – Доля пожаров от общего количества аварий в нефтегазовой отрасли промышленности

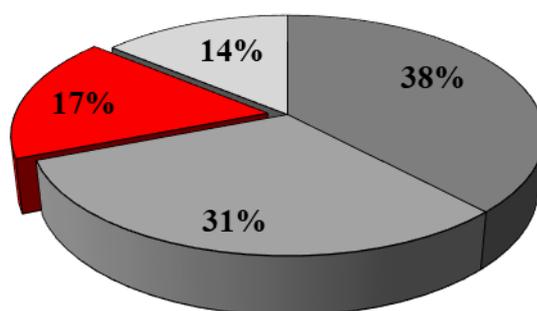
Общее количество аварий и количество пожаров на объектах нефтегазовой отрасли промышленности находятся в прямой зависимости (с увеличением количества аварий в нефтегазовой отрасли увеличивается и количество пожаров). При этом за период времени 2020–2022 гг. рассматриваемое соотношение возрастает. Это говорит об ухудшении пожароопасной ситуации, в первую очередь, в резервуарных парках, и необходимости повышения качества защиты нефтяных резервуаров от пожаров.

Причинами пожаров на объектах нефтегазовой отрасли промышленности являются следующие факторы [13, 58–59, 83–87]:

- нарушения в организации технологического процесса;
- конструкционные недостатки оборудования (к ним относится и неправильный выбор защитного антикоррозионного покрытия);
- ошибки персонала из-за различных нарушений требований к эксплуатации и обслуживанию оборудования;
- самовозгорание пирофорных коррозионных отложений;

- внутренние опасные факторы, инициирующие разгерметизацию и разрушение оборудования (к ним относится и коррозионные процессы);
- воздействие электричества, статического и атмосферного (одно из возможных условий возгорания пирофоров);

На рисунке 1.2 представлены основные источники зажигания на объектах нефтегазовой отрасли промышленности [58]: самовозгорание пирофорных коррозионных отложений – один из основных источников зажигания.



- Воздействие атмосферного электричества
- Производственные и ремонтные работы
- **Самовозгорание пирофорных отложений**
- Тепловое проявление электрической энергии

Рисунок 1.2 – Распределение основных источников зажигания на объектах нефтегазовой отрасли промышленности

Большая часть пожаров (55,75 %) происходит на оборудовании, расположенном на складах нефти и нефтепродуктов [55]:

- резервуарные парки (48,25 %);
- нефтепроводы и нефтепродуктопроводы, расположенные на территории складов (2,5%);
- сливноналивные эстакады (2,5 %);
- склады горюче-смазочных материалов (2,5 %).

Оставшееся количество пожаров (44,25 %) приходится на прочие объекты нефтегазовой отрасли промышленности (железнодорожные цистерны и автоцистерны для перевозки нефтепродуктов, автозаправочные станции, объекты, не относящиеся к хранению нефти и нефтепродуктов).

Рассмотрим примеры пожаров, произошедших на нефтяных резервуарах, причиной возникновения которых послужило самовозгорание пирофорных коррозионных отложений [94–99].

В 1985 году в объединении «Самаранефть» произошёл пожар после взрыва паровоздушной среды в одном из РВС с сернистой нефтью. Пожаром был уничтожен весь нефтяной парк. Похожее происшествие, также сопровождаемое взрывом и пожаром, произошло в том же году на нефтяном парке предприятия «Оренбургнефть». Причина приведённых случаев – самовозгорание пирофорных коррозионных отложений в резервуарах с сернистой нефтью.

Весной 1994 года на Ардатовском нефтегазодобывающем управлении «Туймазанефть» Республики Башкортостан произошёл взрыв в газовой среде в пространстве нефтяного резервуара РВС-5000 по причине его быстрого опорожнения. Ёмкость эксплуатировалась достаточно длительный период времени, из-за чего её внутренняя поверхность подверглась существенным коррозионным поражениям. Причиной аварии стало самовозгорание пирофорных коррозионных отложений. Происшествие обошлось без человеческих жертв, однако в результате взрыва разрушился рядом стоящий нефтяной резервуар ёмкостью 5000 м³.

В том же году в Тюменской области на нефтебазе г. Лангипас произошло полное разрушение резервуара с сернистой нефтью РВС-5000. Самовозгорание пирофорных коррозионных отложений привело к пожару площадью около 30000 м², и спустя три часа от его начала ёмкость разрушилась. Нефтяной поток размыл земляное обвалование до минусовых отметок и попал в очистные сооружения и промышленную канализацию. В результате был нанесён большой экологический и материальный ущерб.

До XXI-го века проблеме защиты резервуаров с сернистой нефтью от образования пирофорных коррозионных отложений практически не уделялось внимания. Переломным моментом послужили события, произошедшие 14 февраля 2000 года на территории Радаевского месторождения в Самарской области [94–95]. На резервуаре, в котором хранилась неочищенная нефть, произошёл пожар,

который был инициирован самовозгоранием пирофорных отложений. Через некоторое время огонь перекинулся на три соседних резервуара общим объёмом около 11 тыс. м³ (к этому времени из них большую часть горючего удалось выкачать).

Пожар был потушен только спустя двое суток после его начала. Сгорело около трёх тыс. тонн нефти, был нанесён серьёзный экологический ущерб, материальный ущерб составил около 500 тыс. рублей.

Первоначально в качестве причины возникновения пожара было определено либо неосторожное обращение с огнём, либо короткое замыкание, однако последующий анализ это не подтвердил. Обследования резервуаров других площадок Радаевской установки подготовки (УПН) нефти выявило наличие пирофорных коррозионных отложений на внутренней поверхности резервуаров, контактирующей с парогазовым пространством. После данной аварии значительно увеличилось количество исследований в сфере обеспечения защиты РВС от коррозии.

Авария в резервуарном парке нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) «Газпром Нефтехим Салават» является ещё одним примером пожара, произошедшего в результате самовозгорания пирофорных отложений [16, 96]. 28 августа 2013 г. загорелся РВС-3000. На момент пожара ёмкость находилась на демонтаже, однако до этого в ней в течение полутора месяцев хранился бензин, неочищенный от сероводорода, в смеси с керосиногазойлевой фракцией. Состав парогазового пространства, содержащий кислород, атмосферную влагу и пары данных веществ, способствовал образованию пирофорных коррозионных отложений на верхней части стенок и крыше резервуара.

21 мая 2014 г. на резервуарном парке в Республике Коми на УПН «Уса» ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» произошёл взрыв в нефтяном резервуаре ёмкостью 5000 м³ [97–98]. В дальнейшем произошло возгорание нефти, распространение пожара на два стоящих рядом РВС и разрушение оборудования (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Развитие пожара в резервуарном парке УПН «Уса»

Разогрев и самовоспламенение пирофорных отложений, образовавшихся на поверхности резервуара, вызвали интенсивное термическое воздействие на нефть, что и стало причиной возгорания её паров и дальнейшего развития пожара. В результате данного происшествия был нанесён ущерб в размере более 50 миллионов рублей.

В некоторых случаях самовозгорание пирофорных коррозионных отложений является решающим, но не единственным фактором возникновения пожаров и взрывов на территории объектов нефтегазовой отрасли промышленности. Катализатором могут быть и другие причины (нарушения в ведении технологического процесса и эксплуатации оборудования, неосторожное обращение с огнём и др.). Примером подобного происшествия является авария на УПН Гремихинского месторождения ОАО «Удмуртнефть» 28 апреля 2016 г. [99].

При проведении работ по зачистке внутренней поверхности РВС-5000 произошло самовозгорание пирофорных коррозионных отложений с последующим взрывом паровоздушной смеси. В результате данной аварии произошло частичное разрушение резервуара, пострадавших нет. Расследование показало, что технической причиной происшествия является самопроизвольное возгорание пирофорных отложений, организационная причина – нарушения технологии проведения работ.

Описанные пожары и взрывы, произошедшие на нефтяных резервуарах с сернистой нефтью по причине самовозгорания пирофорных коррозионных

отложений – лишь часть от их общего количества. Большой материальный и экологический ущерб говорит о серьёзности данной проблемы. Возникновение подобных пожаров и взрывов указывает на низкий уровень защиты нефтяных резервуаров от коррозии с образованием пирофорных отложений. Необходима разработка эффективных методов защиты, в том числе с использованием антикоррозионных лакокрасочных покрытий.

1.2 Анализ пожарной опасности пирофорных коррозионных отложений на поверхности нефтяных резервуаров

Нефть, которая обращается на промышленных объектах (в том числе хранится в РВС), имеет сложный многокомпонентный состав. Основным компонентом нефти, определяющим механизм коррозии и образования пирофорных отложений, является сероводород. Его содержание в нефти определяет одну из основных её характеристик – сернистость.

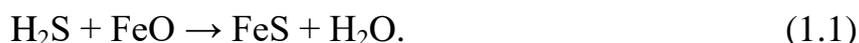
Сероводород – коррозионно-агрессивное, высокотоксичное и пожароопасное вещество с широким спектром воздействия на металлическое оборудование. Сероводород вызывает интенсивную коррозию железа и сталей, в том числе легированных. В процессе коррозии сероводород способствует процессу проникновения атомов водорода в металл и делает его хрупким, что является следствием так называемого водородно-индуцированного растрескивания металла или сульфидно-коррозионного растрескивания металла под напряжением.

При протекании коррозионного процесса в сероводородсодержащих средах образуются продукты коррозии сероводорода – сульфиды железа различного состава и структуры. В зависимости от условий протекания коррозионного процесса возможно образование порядка десяти соединений с общей формулой Fe_xS_y , где x и y изменяются в пределах 0,85–4,0, однако лишь одно из них – FeS_2 , обладает пирофорными свойствами. К пирофорным веществам относятся горючие

вещества, которые в обычных условиях (при температуре окружающего воздуха и атмосферном давлении) способны самовозгораться в результате химического взаимодействия с кислородом воздуха при отсутствии источника зажигания. Поэтому с точки зрения обеспечения пожарной безопасности в основном опасен не сам сероводород, а продукты его коррозии.

Наиболее активные пирофорные отложения способны самовозгораться при климатически нормальной температуре атмосферного воздуха, другие же при условии некоторого начального повышения температуры. Существует мнение, что температура самовоспламенения пирофорных соединений не выше 50 °С [100]. Альтернативные справочные данные свидетельствуют о том, что температура самовоспламенения пирита – основного компонента коррозионных пирофорных соединений, зависит от наличия и количества в нём примесных элементов, дисперсности фазы и находится в пределах 290–428 °С [101].

Сульфиды железа образуются в технологической аппаратуре, где хранятся или перерабатываются продукты, содержащие сероводород, органические сернистые соединения, элементарную серу [34]. В ряде работ [23, 32] механизм образования сульфидов описывают реакцией дегидросульфурования с последующим химическим взаимодействием сероводорода с железом или его окислами:



Такой механизм можно рассматривать только как упрощённый, полностью не описывающий всех реакций, протекающих в системе «металл/среда», тем более что по реакции 1.1 образуется непирофорная форма сульфида железа. Тем не менее, сульфиды железа играют роль в процессе образования таких серосодержащих соединений, как меркаптаны. Данные вещества не менее опасны с точки зрения эксплуатации нефтегазового оборудования (резервуаров с сернистой нефтью).

Накапливаясь в результате протекания коррозионных процессов внутри резервуаров с сернистой нефтью, пирофорные отложения склонны к самовозгоранию в кислородсодержащей среде. Активность пирофорных

отложений определяется температурой их самовоспламенения и зависит от их компонентного состава (сульфиды железа, оксиды и гидроксиды железа, элементарная сера, фракции нефти, конденсат влаги), структуры и места образования. Для образования активных пирофорных отложений достаточно кратковременного воздействия сернистого водорода на железо или его окислы [102]. Экспериментальными исследованиями установлено, что при увеличении давления парогазовой среды пирофорная активность сульфидов железа заметно возрастает, поэтому уменьшается и предельно безопасное содержание кислорода во флегматизирующей среде [100].

Предполагается, что основной реакцией, приводящей к наиболее интенсивному разогреву пирофорных коррозионных отложений, является экзотермическая реакция взаимодействия дисульфида железа с кислородом воздуха [23]:



Скорость данной реакции зависит от условий, она может протекать либо медленно, стационарно со слабым разогревом, либо с самоускорением и интенсивным саморазогревом, приводящим к самовозгоранию пирофорных отложений.

Одним из условий самовозгорания пирофорных отложений является накопление их на поверхности оборудования до определённой толщины (1,0–3,0 мм). При меньшей толщине осадка тепло от реакции самовозгорания успеваеет рассеяться на металлической подложке и благодаря ей в осадке не достигается температура воспламенения серы [23, 35].

Пористая структура пирофорных отложений и примесей органических веществ способствует их интенсивному окислению. Более высокую опасность представляют пирофорные отложения, насыщенные тяжелыми осадками нефти и смазочными маслами, так как последние при контакте с воздухом, окисляясь, сами могут разогреваться, способствуя возникновению пожара. Также слой нефтепродуктов на поверхности оборудования способствует более интенсивному

скоплению влаги. Тем не менее, наличие трудно испаряющегося слоя нефтяного осадка на поверхности пирофорных отложений изолирует их от контакта с атмосферным воздухом, и самовозгорание происходит после удаления или испарения покрывающего пирофорные отложения нефтяного осадка [102].

Пирофорные отложения обладают низкой теплопроводностью, поэтому теплота, выделяющаяся при первоначальном окислении, накапливается в массе отложений. Это, в свою очередь, приводит к их разогреву до температуры самовозгорания. Поэтому самовозгорание пирофорных отложений возможно при любой наружной температуре атмосферного воздуха (даже при температуре ниже 0 °С) [102].

Основными конструктивными элементами нефтяного резервуара типа РВС являются днище, стенка и крыша. Пирофорные отложения на днище и стенках резервуаров неактивны, так как там они находятся под толщей жидкости. Наибольшую опасность представляют те пирофорные отложения, которые образуются на внутренней поверхности кровли и верхней части стенок резервуара, контактирующей с парогазовой фазой, содержащей лёгкие фракции нефти, кислород, сероводород и пары воды (рисунок 1.4). Красным цветом выделены участки внутренней поверхности РВС, наиболее подверженные коррозии и образованию пирофорных отложений. Самое активное образование пирофорных отложений происходит в пустотах и закрытых полостях, где создаются наиболее благоприятные условия для скопления влаги и развития коррозионных процессов [34, 93].

В резервуарах с сернистой нефтью образование пирофорных коррозионных отложений наиболее опасно, поскольку наличие в парогазовом пространстве резервуаров кислорода воздуха создаёт условия для самовозгорания в процессе эксплуатации [34]. Сульфиды железа, образующиеся в закрытом оборудовании, в котором отсутствует доступ воздуха, непирофорны, поскольку имеют состав и структуру, отличную от пирита.

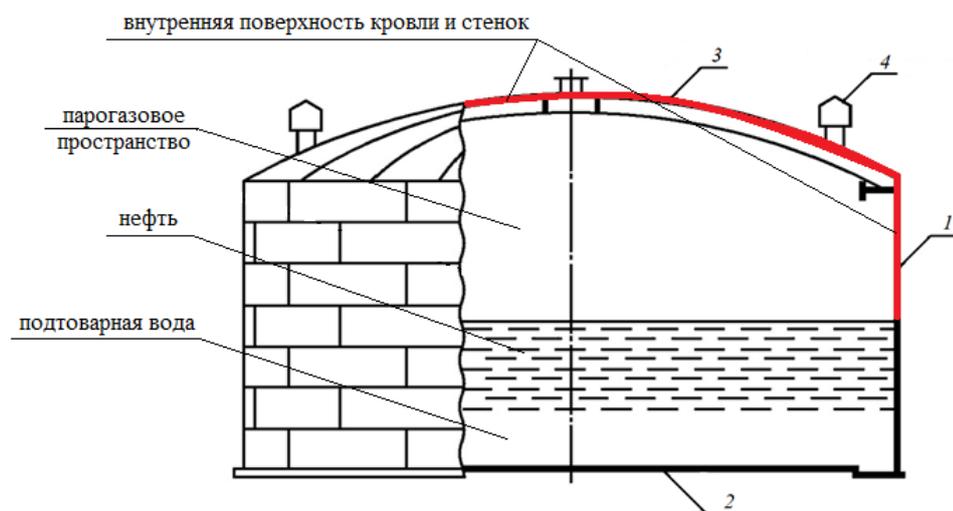


Рисунок 1.4 – Общий вид РВС:

1 – стенка; 2 – днище; 3 – стационарная крыша; 4 – дыхательный клапан

В резервуарах с сернистой нефтью взрывы и пожары в результате самовозгорания пирофорных коррозионных отложений происходят при их опорожнении, во время очистки внутренней поверхности резервуара от нефтяного шлама и при неконтролируемой разгерметизации вследствие протекания коррозионных процессов, то есть когда возникают условия интенсивного поступления воздуха внутрь резервуара [96, 99, 102]. Благодаря циклическому режиму заполнения и опорожнения, в газовой воздушное пространство таких резервуаров периодически поступает воздух, который способствует окислению пирофорных коррозионных отложений.

Так как предотвратить поступление воздуха в газовой воздушное пространство нефтяного резервуара практически невозможно, возникает необходимость тщательной подготовки к проведению очистных, ремонтных (в том числе и огневых) и других видов работ, требующих разгерметизации технологического оборудования [50, 51]. Данная подготовка решает комплекс задач: снижение концентрации паров жидкости для недопущения образования взрывоопасных концентраций, размягчение нефтяных отложений, нейтрализация пирофорных коррозионных отложений.

Одним из основных видов подготовки нефтяных резервуаров к разгерметизации и проведению различных видов работ относится дегазация

оборудования (вентиляция и пропаривание) [50]. Также эффективным считается осуществление процесса флегматизации газовоздушного пространства РВС – введение в горючую смесь негорючей добавки для изменения её свойств [52]. Предлагается использование двух нейтральных газов: азота и диоксида углерода. Доказан факт эффективного использования азота при введении в паровоздушное пространство резервуара с сернистой нефтью [41–43]. Использование же углерода в некоторых случаях может привести к увеличению скорости коррозии.

Существует мнение, что взрывы и пожары в нефтяных резервуарах происходят чаще всего весной и осенью в вечерние часы во время или после откачки жидкости. Это объясняется тем, что зимой на холодной поверхности резервуаров постоянно конденсируются пары воды и нефти, защищающие продукты сероводородной коррозии от быстрого разогрева. Летом, наоборот, стенки резервуаров имеют повышенную температуру, и окисление пиррофорных отложений происходит быстрее [102].

Однако конденсация влаги на внутренней поверхности кровли в периоды наиболее значительных перепадов температуры внутри и снаружи резервуаров, например, в зимний период и в вечерние и ночные часы весеннего и осеннего периодов года, способствует интенсификации электрохимической коррозии. Согласно экспериментальным данным [35, 103], полученным на резервуарах с сернистой нефтью, наименьшая (в ряде случаев нулевая) влажность соответствует летнему периоду, наибольшая – зимнему и ранневесеннему. Внутренним регламентом АО «Самаранефтегаз» запрещено проведение каких-либо работ, предполагающих разгерметизацию резервуаров, в ранневесенний период. Именно в это время происходили пожары на резервуарных парках данного предприятия [94, 95]. В связи с этим более вероятным представляется мнение авторов [35, 36], согласно которому наиболее высокая вероятность самовозгорания пиррофорных продуктов коррозии реализуется именно в ранневесенний период. Этот период характеризуется и наиболее высоким содержанием озона в

воздухе [104–107], который, как известно, является более сильным окислителем, чем кислород.

В соответствии с приведёнными данными маловероятно, что при средних температурных условиях (весной, осенью) пирофорные отложения могут накапливаться на стенках резервуаров с сернистой нефтью и при высыхании жидкой пленки после опорожнения резервуара и соприкосновении стенки с воздухом подвергаться быстрому окислению.

Очистка внутренней поверхности нефтяного резервуара от накопившихся на его поверхности коррозионных отложений не может полностью предохранить его от образования и самовозгорания пирофорных отложений. При эксплуатации и ремонте резервуара также невозможно избежать попадания в него воздуха [102].

Если пирофорные отложения расположены на внутренней поверхности нефтяного резервуара слоем небольшой толщины, горение их, благодаря высокой пористости осадков и низкой теплопроводности, наблюдается в виде тления, выделения дыма, без видимых признаков воспламенения. Поэтому пирофорные отложения – трудно контролируемые источники зажигания и представляют наибольшую пожаровзрывоопасность для объектов нефтегазовой отрасли промышленности.

Таким образом, при эксплуатации нефтяных резервуаров с сернистой нефтью самовозгорание пирофорных отложений возможно в следующих случаях:

- разгерметизация и вскрытие нефтяного резервуара, выполненного из углеродистых и низколегированных сталей, внутренние поверхности которого подвергались воздействию сероводорода или других серосодержащих соединений;
- поступление воздуха через неплотность в соединениях и арматуре в результате эжекции либо в условиях, когда технологический процесс осуществляют при разрежении;
- поступление воздуха в резервуары для хранения сернистой нефти через дыхательные клапаны при сливе жидкости, а также в процессе вентиляции резервуаров;

- извлечение осадков из нефтяных резервуаров, в которых содержалась сернистая нефть и нефтепродукты;
- перекрывание вентилей, задвижек, клапанов, сопровождающееся резким повышением температуры и давления среды, содержащей в качестве компонентов кислород или другие активные окислители [100].

На объектах нефтегазовой отрасли промышленности практически невозможно полностью предотвратить контакт металлических поверхностей оборудования с сернистым водородом и элементарной серой. Поэтому для предотвращения взрывов и пожаров от самовозгорания пирофорных коррозионных отложений требуется осуществить комплекс мероприятий, направленных на предотвращение их образования, скопления и самовозгорания [102]. Таким мероприятием является нанесение антикоррозионного лакокрасочного покрытия на внутреннюю поверхность резервуара.

1.3 Требования к вертикальным стальным резервуарам, предназначенным для хранения сернистой нефти

Современные объекты нефтегазовой отрасли промышленности представляют собой сложные комплексы инженерно-технических сооружений, связанных между собой различными технологическими процессами (добыча, хранение, транспортировка нефти и нефтепродуктов). Одно из таких сооружений – резервуары для хранения сернистой нефти.

В Федеральном законе № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [108] устанавливаются основные аспекты обеспечения пожарной безопасности на объектах различного назначения, в том числе производственных. Данный нормативно-правовой акт содержит некоторые технические требования к резервуарным паркам объектов нефтегазовой отрасли промышленности в рамках системы предотвращения пожара на данных объектах.

Конкретные требования по защите резервуаров от коррозии приведены в нормативных документах по пожарной безопасности.

Хранение больших объёмов нефти и нефтепродуктов обуславливает наличие требований к прочности и надёжности резервуаров. Основным нормативным документом, в котором представлены требования, направленные на обеспечение механической и промышленной безопасности РВС с учётом возможного коррозионного износа, является ГОСТ 31385-2016 «Межгосударственный стандарт. Резервуары вертикальные цилиндрические стальные для нефти и нефтепродуктов. Общие технические условия» [22]. Данный документ принимается с учётом особенностей конструкции резервуаров, условий их эксплуатации и требуемого срока службы резервуара на основе нормативных документов по пожарной безопасности. Требования настоящего документа [22] распространяются на нефтяные резервуары номинальным объёмом от 100 до 120000 м³. Объём РВС может достигать и более 120000 м³. Конструкция таких габаритов проектируется по специальным техническим условиям (СТУ) и изготавливается только ограниченным кругом производителей.

Коррозии и образованию пиррофорных отложений подвержены резервуары различного номинального объёма, при этом пожары и взрывы от их самовозгорания возникают в основном на резервуарах с небольшим объёмом хранимого продукта [94–99]. Это объясняется рядом причин (более строгие требования к режимам эксплуатации у РВС с большим номинальным объёмом, относительная нераспространённость данных резервуаров и др.).

В зависимости от номинального объёма резервуара, РВС подразделяют на четыре класса по уровню ответственности (КС-3а, КС-3б, КС-2а, КС-2б) [109]. Класс по уровню ответственности – это один из факторов, от которых напрямую зависит определение срока службы резервуара, то есть назначенного периода безопасной эксплуатации ёмкости при условии соблюдения регламента обслуживания и ремонта. Срок службы при проектировании и монтаже РВС обеспечивается благодаря учёту помимо других факторов предполагаемых коррозионных воздействий и методов защиты от коррозии. Рекомендуемый срок

службы РВС – не менее 25 лет [110]. Также класс по уровню ответственности учитывается при выборе материала, метода и количества контролирующих мероприятий качества при изготовлении нефтяного резервуара [22, 110].

В документах различного уровня представлены требования к изготовлению и монтажу основных конструктивных элементов, их соединению между собой [22, 110]. Стенки и днища РВС изготавливаются и монтируются листовым способом (методом наращивания или подрачивания) и методом рулонирования. При этом использование любого из данных методов монтажа нефтяного резервуара не исключает образования сварочных швов – именно в данных местах и происходит наиболее интенсивное накопление пиррофорных коррозионных отложений.

РВС – вертикальный стальной резервуар со стационарной крышей. По типу конструктивного исполнения стационарные крыши бывают бескаркасными и каркасными; плоскими, коническими и сферическими [109–112]. Бескаркасные крыши представляют собой лист настила различной формы в зависимости от объёма резервуара, каркасные крыши – это несущая металлическая конструкция, которая крепится к кольцевому фрагменту стенки РВС (обечайке), а также настил, свободно опирающийся на каркас. Бескаркасные крыши используются преимущественно на нефтяных резервуарах объёмом до 5000 м³, каркасные – на РВС объёмом более 5000 м³. Выбор базируется на технико-экономическом решении в зависимости от требований заказчика и обеспечения эксплуатационной безопасности нефтяного резервуара. Конструкция крыши резервуара типа РВС позволяет защитить его содержимое от внешнего воздействия, но не может обезопасить от негативных внутренних процессов (коррозия и образование пиррофорных отложений).

Дополнительно РВС комплектуется устройствами, которые необходимы для эффективной и безопасной эксплуатации ёмкости в различных условиях и проведения техобслуживания. К ним также относятся защитные механизмы и датчики, ответственные за предотвращение аварийных ситуаций и пожаротушение. Предусматривается оснащение РВС лестницами, люками (световым и замерным), дыхательными и предохранительными клапанами, огнепреградителями,

противопожарным оборудованием (установками пенного пожаротушения), устройством газовой обвязки (ГО), установкой улавливания лёгких фракций углеводородов (УЛФ) и другими видами оборудования. Элементы, контактирующие с парогазовым пространством, также необходимо обрабатывать антикоррозионными покрытиями.

Помимо требований к конструктивному исполнению нефтяного резервуара, нормативная документация регламентирует требования к условиям его эксплуатации, а также характеристикам хранимого продукта, в том числе в целях защиты оборудования от коррозионного воздействия [22, 110].

РВС предназначены для хранения нефти и нефтепродуктов плотностью до 1600 кг/м^3 , при температуре корпуса резервуара от $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ до $+160 \text{ }^\circ\text{C}$ и при внутреннем избыточном давлении и относительном разрежении в газовом пространстве не более 5000 Па [22]. Сернистые нефти, хранящиеся в резервуарах, имеют плотность $920\text{--}960 \text{ кг/м}^3$ [113]. Температура корпуса нефтяного резервуара, значения внутреннего давления и относительного разрежения в газовом пространстве зависят от географического расположения резервуарного парка и режима эксплуатации РВС.

РВС, оборудованные ГО и УЛФ, разрешается использовать для хранения продуктов с температурой вспышки в закрытом тигле не выше $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (сернистая нефть) и давлением насыщенных паров (при температуре хранения продукта) от $26,6 \text{ кПа}$ (200 мм рт. ст.) до $93,3 \text{ кПа}$ (700 мм рт. ст.) [22].

Защита нефтяного резервуара от коррозии осуществляется по результатам анализа климатических условий эксплуатации, атмосферных и других воздействий на поверхность РВС, вида и степени агрессивного воздействия хранимого продукта и его паров на внутреннюю поверхность оборудования. Для защиты резервуара от коррозионного воздействия на этапе проектирования разрабатывается «Проект антикоррозионной защиты резервуаров для нефти и нефтепродуктов» с учётом необходимых условий [22, 111]. Один из параметров, который необходимо учитывать, это степень агрессивного воздействия среды на различные элементы металлоконструкций резервуара. От степени агрессивности хранимого продукта

зависит значение припуска на коррозию (для наиболее подверженных коррозионному воздействию элементов конструкции резервуара с сернистой нефтью – кровле и верхнему поясу, значение припуска на коррозию составляет более 0,5 мм/год) [22].

Существует несколько методов защиты от образования коррозионных отложений на поверхности РВС. ГОСТ 9.014-78 «Единая система защиты от коррозии и старения. Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования» [114] устанавливает общие требования к выбору средств, сроков и вариантов временной противокоррозионной защиты и консервации изделий на период их хранения и транспортирования. Требования настоящего стандарта являются основой для разработки нормативно-технической документации (НТД), устанавливающей требования к временной противокоррозионной защите конкретных изделий или групп изделий, в том числе резервуаров.

Одним из основных методов антикоррозионной защиты является нанесение изолирующих антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Группы, технические требования и обозначения лакокрасочных покрытий, а также некоторые требования к окрашиваемым поверхностям устанавливает ГОСТ 9.032-74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения» [115].

Организации по добыче, хранению и транспортировке нефти разрабатывают собственные документы, устанавливающие правила противокоррозионной защиты на территории их объектов. Например, одно из самых крупных мировых предприятий по транспортировке нефти ОАО «АК «Транснефть» использует руководящий документ РД 05.00-45.21.30-КТН-005-1-05 «Правила антикоррозионной защиты резервуаров» [116]. В данном документе приведены основные требования к специалистам, строительным подразделениям и институтам по организации работ по защите от коррозии лакокрасочными покрытиями внутренней поверхностей РВС для хранения нефти, к выбору материалов и систем покрытий.

Однако практика эксплуатации РВС, а также случаи возникновения пожаров и взрывов показывают, что современные лакокрасочные покрытия не обладают достаточно высокой защитной способностью поверхности резервуаров при хранении сернистой нефти. Как следствие, несмотря на разработанность существующей нормативной литературы, пожары на резервуарах объектов нефтегазовой отрасли промышленности продолжают продолжаться. Поэтому помимо корректировки нормативно-правовой документации в области повышения пожаровзрывобезопасности объектов топливно-энергетического комплекса России, необходима разработка новых, более эффективных средств противокоррозионной защиты резервуаров.

1.4 Антиккоррозионные лакокрасочные покрытия для защиты поверхности нефтяных резервуаров

Защита строительных конструкций от коррозии подразделяется на первичную и вторичную. Первичная защита от коррозии реализуется на стадии проектирования и изготовления конструкции выбором конструктивных решений, материала конструкции или в создании его структуры для обеспечения стойкости этой конструкции при эксплуатации в течение всего проектного срока службы. При недостаточности первичной защиты используется вторичная защита конструкции от коррозии за счёт применения мер, которые ограничивают или исключают воздействие на неё агрессивной среды [117].

Одной из мер вторичной защиты от коррозии является обработка поверхности конструкции лакокрасочными покрытиями. Производитель лакокрасочных материалов разрабатывает регламент (инструкцию) по нанесению покрытий, в котором подробно описывается химический состав покрытий и технология их нанесения [118].

Для защиты резервуаров от коррозии чаще всего используются либо эпоксидные, либо полиуретановые (одно- и двухкомпонентные) покрытия. К покрытиям, используемым в том числе для нанесения на внутреннюю поверхность РВС с сернистой нефтью, устанавливаются общие технические требования, которые регламентируют эксплуатационные свойства каждого материала, а также требования безопасности и охраны окружающей среды.

Одно из самых важных требований – применение покрытий, у которых срок службы не менее 10 лет. Расчётный срок службы применяемых в настоящее время антикоррозионных покрытий меньше нормативного срока службы резервуара, поэтому в техническом задании на проектирование РВС предусматриваются дополнительные технические решения [22, 118]. Но это значительно увеличивает стоимость эксплуатации резервуара с сернистой нефтью.

При выборе типа покрытия необходимо отдавать предпочтение материалам с высокой степенью ремонтпригодности и технологичности их применения, а также учитывать погодные-климатические условия во время нанесения антикоррозионных покрытий: для эпоксидных и двухкомпонентных полиуретановых покрытий – температура поверхности не ниже $+5^{\circ}\text{C}$ и относительная влажность воздуха не выше 80 %; для однокомпонентных полиуретановых влагоотверждаемых покрытий – температура поверхности не ниже 0°C и относительная влажность воздуха до 98 % [118].

Антикоррозионные покрытия, предназначенные для внутренней поверхности резервуара, должны удовлетворять следующим условиям:

- устойчивость к воздействию нефти, нефтепродуктов, подтоварной воды;
- хорошая адгезия к грунтовочному слою или основному металлу (в зависимости от технологии нанесения);
- отсутствие реакционной способности с хранимыми продуктами и отсутствие влияния на их кондицию;
- стойкость к растрескиванию;
- обеспечение совместимости деформаций с корпусом нефтяного резервуара (с учётом различных толщин стенки по высоте) при заполнении и опорожнении;

- долговечность (срок службы не менее 10 лет);
- способность сохранять адгезионные свойства, механическую прочность и химическую стойкость в расчётном диапазоне температур;
- способность сохранять защитные свойства при совместной работе с электрохимической, катодной и протекторной защитой (при комплексной защите резервуара от коррозии);
- технологичность при нанесении (соответствие температуре и относительной влажности воздуха во время выполнения работ по нанесению);
- удовлетворение требованиям электростатической искробезопасности [118].

К лакокрасочным покрытиям, используемым в том числе и для нанесения их на внутреннюю поверхность резервуара с сернистой нефтью, устанавливаются общие технические требования, которые регламентируют эксплуатационные свойства каждого материала, а также требования безопасности и охраны окружающей среды [119].

Ведущие российские отраслевые научно-исследовательские институты привлекаются к исследованию проблемы коррозии металла в целях объективной качественной оценки разрабатываемых в настоящее время антикоррозионных покрытий. Данным вопросом занимаются «Всесоюзный научно-исследовательский институт по строительству и эксплуатации трубопроводов, объектов ТЭК», «Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов», ОАО «Научно-исследовательский и конструкторский институт монтажной технологии – Атомстрой» и др. Ниже описаны лакокрасочные антикоррозионные материалы и схемы покрытий, которые широко используются в нефтегазовой отрасли промышленности в России и в мире, а также материалы, разрабатываемые в последнее время с учётом новых требований.

Для защиты внутренней поверхности ёмкостного оборудования наиболее популярны схемы покрытий на основе эпоксидных и эпоксидно-фенольных

смола [120–121]. Одними из наиболее распространённых покрытий являются стандартная эпоксидно-диановая эмаль, состоящая из одного слоя грунтовки марки «Masscotank 01» и одного-двух слоёв эмали марки «Masscotank 10», а также усиленная эпоксидно-фенольная, формируемая одним слоем из эмали марки «Masscotank 11». Оба варианта покрытий при толщине слоя 350–400 мкм должны сохранять защитные свойства в течение не менее 15 лет в условиях воздействия нефти, нефтепродуктов, технической минерализованной воды, содержащей сероводород, и водонефтяной эмульсии. Эпоксидно-фенольная система хорошо работает при температуре эксплуатации покрытия до +100 °С.

Эпоксидно-фенольная система «Masscotank 11» обладает более стабильной защитной и адгезионной прочностью, особенно при эксплуатации при повышенных температурах и в жёстких условиях: парогазовая зона, раствор сероводорода, высокое содержание ароматических углеводородов.

Также для обработки внутренних поверхностей нефтяных резервуаров совместно с РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина разработана и выпускается тиксотропная эмаль марки «Masscoroxy Term» [53, 122]. Преимущества данной лакокрасочной системы:

- противокоррозионная и адгезионная стойкость к сероводороду;
- рабочий интервал эксплуатации при температурах от –40 °С до +120 °С;
- высокая тиксотропия позволяет наносить покрытие толщиной не менее 400 мкм за один слой;
- заявленный период сохранения защитных свойств – не менее 10 лет.

Тем не менее, несмотря на заявленный период защитного действия указанных выше покрытий 10–15 лет, фактические защитные свойства покрытий теряются уже через 1–2 года после нанесения, и пиррофорные коррозионные отложения образуются на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью уже через 2–3 года. Поэтому ещё одним недостатком применения данных ЛКМ является дороговизна как самого материала, так и работ по периодическому повторному нанесению покрытия на поверхность РВС по причине необходимости его частой замены.

Широкое распространение в настоящее время получили системы покрытий, разрабатываемые НПО «ЛАКОКРАСПОКРЫТИЕ» – системы лакокрасочных покрытий для под маркой «NOVAX» (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Системы покрытий «NOVAX»

№	Основа	Система покрытий	Толщина сухого слоя, мкм	Количество слоёв, шт.	Общая толщина покрытия, мкм	Заявленный срок службы покрытия, лет
1.	Эпоксид	Грунтовка НОВАКС 02284 ВС	240	1–2	320	Более 15
	Полиуретан	Эмаль НОВАКС 13524 ВС	80	1		
2.	Эпоксид	Грунтовка НОВАКС 02284 ВС	150	1	300	5–15
	Полиуретан	Эмаль НОВАКС 13524 ВС	150	1		
3.	Эпоксидная цинконаполненная	Грунтовка НОВАКС 02227 Цинк	60	1	240	5–15
	Эпоксид	Грунтовка НОВАКС 02284 ВС	100	1		
	Полиуретан	Эмаль НОВАКС 13524 ВС	80	1		
4.	Эпоксидная цинконаполненная	Грунтовка НОВАКС 02227 Цинк	60	1	320	Более 15
	Эпоксид	Грунтовка НОВАКС 02284 ВС	180	1		
	Полиуретан	Эмаль НОВАКС 13524 ВС	80	1		

Представленные в таблице 1.2 покрытия не обладают защитным сроком действия, заявленным производителем. Как показали натурные испытания, срок службы данных систем ЛКМ не превышает 3–4 лет. Это также значительно повышает дороговизну их использования.

Проведённый анализ подтвердил необходимость разработки более эффективных антикоррозионных лакокрасочных покрытий, способных выдерживать эксплуатационный срок не менее 10 лет и обеспечить высокую стойкость против коррозии и образования пиррофорных коррозионных отложений.

1.5 Механизм образования пиррофорных коррозионных отложений на поверхности нефтяных резервуаров, методы защиты от роста пиррофоров

Проблеме обеспечения пожаровзрывобезопасности РВС с сернистой нефтью защитой от образования пиррофорных коррозионных отложений посвящены работы ряда отечественных и зарубежных исследователей.

На процесс коррозии и образования пиррофорных отложений оказывает влияние большое количество факторов (структурно-фазовый состав металла, характеристики хранимого продукта, режим эксплуатации оборудования и др.). Например, в ряде работ [24–26] рассматривается вопрос влияния на скорость коррозии состава стали, используемой при ремонте и строительстве РВС для хранения сернистой нефти. Выявлено, что структурно-фазовый состав сталей, из которых изготавливается нефтяной резервуар, напрямую определяет их стойкость против коррозии. Наличие в структуре коррозионно-активных неметаллических включений способствует развитию таких дефектов, как питтинги и коррозионные язвы, что в дальнейшем может стать причиной коррозионно-механического разрушения. Обеспечение на стадии производства конструкции чистоты материала стали по коррозионно-активным неметаллическим включениям позволит значительно повысить его стойкость против коррозии. Это приведёт к увеличению безаварийного срока эксплуатации РВС в 5–10 раз.

Немаловажную роль в процессе образования пиррофорных коррозионных отложений на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью играет состав парогазового пространства ёмкостей [27–29]. Наиболее коррозионно-

опасной зоной РВС оказывается именно парогазовая фаза, где скорость коррозии в 5–6 раз выше, чем в нефтяной [30]. Многолетние испытания на резервуарах, проведённые на всех уровнях (газ, нефть, вода), показали ярко выраженный локальный характер коррозии.

Парогазовая фаза нефтяных резервуаров всегда содержит влагу, испаряющуюся из нефти или проникающую внутрь резервуара из окружающей среды. Конденсация влаги на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью интенсифицируется в зимний период, когда разница температур на внутренней и внешней поверхности ёмкости может достигать 80 °С [31, 103].

Ряд исследований посвящён изучению процесса образования пиррофорных коррозионных отложений [32, 53] и непосредственно их свойств [33].

Скорость коррозии внутренней поверхности резервуаров, контактирующих с естественной парогазовой фазой, может достигать более 4 мм/год [41]. В резервуарах сталь корродирует по электрохимическому механизму, и толщина плёнки влаги на их стенках (10^5 – 10^6 монослоёв) соизмерима с толщиной диффузионного слоя на межфазной границе сталь/раствор электролита. На поверхности металла одновременно протекают две коррозионные реакции – реакция с образованием оксидов и гидроксидов железа и реакция с образованием сульфидных соединений [32].

Пиррофорные отложения на поверхности оборудования представляют собой слоистые пористые твёрдые образования. Исследования методом оптической микроскопии показали, что в составе исходных отложений по всей их толщине присутствуют множественные блестящие геометрически правильные кристаллы. Кубическая форма кристаллов и их окраска позволяют предположить, что это сульфиды железа типа пирит или марказит [33].

По мере удаления от поверхности металла содержание серы резко увеличивается, а затем постепенно снижается. Там, где соотношение между атомами железа и серы превышает 1:2, пиррофорные коррозионные отложения содержат много свободной серы [33].

Доказано, что образующиеся пирофорные коррозионные отложения способны самовозгораться и приводить к пожарам на резервуарах с сернистой нефтью [32, 122]. На основании проведённых исследований установлено, что на опасность самовозгорания пирофорных коррозионных отложений наибольшее влияние оказывают процентное содержание серы в соединении Fe_xS_y и место образования отложений. При этом тип резервуаров и продолжительность их эксплуатации после последней очистки существенного влияния на самовозгорание отложений не оказывали [122].

Примеры пожаров и взрывов на нефтяных резервуарах по причине самовозгорания пирофорных коррозионных отложений [37, 94–99] побуждали исследователей заниматься изучением проблемы защиты РВС от коррозии. Поэтому данному вопросу посвящено большое количество работ [38–41, 50].

В настоящее время известно несколько методов антикоррозионной защиты оборудования (в том числе и резервуаров с сернистой нефтью). Считается, что одним из самых перспективных методов защиты от образования пирофорных коррозионных отложений и их самовозгорания является создание внутри резервуара бескислородной газовой среды. Для обеспечения пожаровзрывозащиты нефтяных резервуаров перспективно использование газообразного азота, который подаётся в парогазовое пространство для компенсации разрежения при больших и малых дыханиях РВС [23, 41, 42]. Также для данных целей в качестве нейтрального газа применяется углекислый газ [45, 52], однако эффективность его использования значительно ниже, чем при применении азота.

Испытания, проведённые на РВС с использованием «азотной подушки», показали, что изменение состава газовой среды влияет и на состав, и, вследствие этого, на пирофорную активность образующихся коррозионных отложений. Уменьшение концентрации кислорода в парогазовом пространстве нефтяного резервуара приводит к снижению не только скорости коррозии резервуарной стали, но и скорости образования серосодержащих отложений и уменьшению их пирофорной активности [42].

В работе [43] приведены результаты лабораторных и натуральных коррозионных испытаний резервуарной стали в нефтяной парогазовой среде, содержащей воздух и азотно-кислородную смесь с различным содержанием кислорода (5,3 %, 6,8 %, 12,5 % и 21 % (об.)). Исследования проводились при различных составах газовой фазы (естественная газовая фаза нефтяных резервуаров с сернистой нефтью, атмосфера азота, атмосфера углекислого газа, азотно-кислородные смеси) с использованием стали марки Ст3, часто применяемой при изготовлении РВС.

Согласно результатам лабораторных испытаний (рисунок 1.5), скорость локальной коррозии наиболее высока и практически одинакова для металла, находящегося в естественной газовой фазе резервуаров с сернистой нефтью и в атмосфере воздуха (кривые 1, 2). Снижение содержания кислорода в смеси $O_2 + N_2$ до 12,5 и 6,8 % (об.) соответственно приводит к последовательному снижению скорости локальной коррозии (кривые 3, 4). Последующее уменьшение содержания кислорода практически не влияет на скорость развития очагов локальной коррозии (кривая 5). Таким образом, замена естественной газовой фазы резервуаров на смесь $O_2 + N_2$ с содержанием $O_2 \leq 7$ % (об.) позволяет добиться снижения скорости развития очагов локальной коррозии в 2,5–3 раза [43].

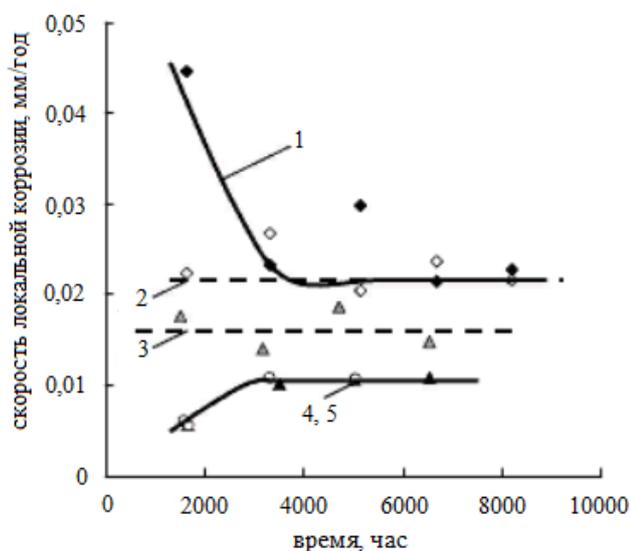


Рисунок 1.5 – Зависимость скорости локальной коррозии стали от времени экспозиции в газовых фазах различного состава: **1** – естественная газовая фаза резервуаров; **2** – 21 % (об.) $O_2 + N_2$; **3** – 12,5 % (об.) $O_2 + N_2$; **4** – 6,8 % (об.) $O_2 + N_2$; **5** – 5,3 % (об.) $O_2 + N_2$

Исследование состава коррозионных отложений показало, что при содержании кислорода в смеси $O_2 + N_2$ до уровня $\leq 7\%$ (об.) происходит изменение типа коррозионных отложений (образуется негорючий моносulfид железа). Систематические натурные испытания показали, что после перевода резервуаров на «азотную подушку» скорость общей коррозии стали марки Ст3 снижается более чем на два порядка величины. Скорость локальной коррозии металла, определяющая эксплуатационный срок, снижается в 5–15 раз [41, 43].

Известно несколько вариантов оборудования, позволяющего насыщать азотом паровоздушное пространство РВС [44, 52]. На практике реализовано обеспечение резервуаров азотом от мембранной газоразделительной установки [44]. Данная установка, извлекающая азот из воздуха (от 1 до 2 тыс. $m^3/час$), укомплектована двумя мембранными блоками (основным и резервным) и двумя ресиверами для хранения вырабатываемого азота, что позволяет обеспечивать резервуары азотом во время пиковых нагрузок (рисунок 1.6).

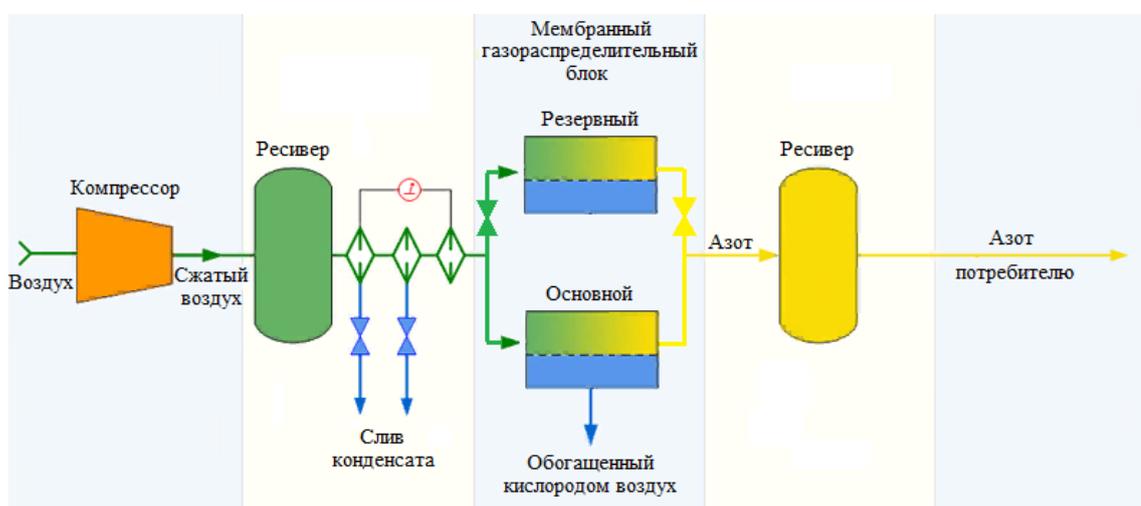


Рисунок 1.6 – Мембранная газоразделительная установка

Установка, представленная на рисунке 1.6, функционирует в резервуарном парке Радаевской установки подготовки нефти (УПН) в опытном режиме при постоянном контроле скорости коррозии металла и скорости образования пиррофорных отложений. Анализ её работы показал, что она обладает как преимуществами, так и недостатками [37, 44–46].

Многолетние натурные испытания показали, что в условиях азотной защиты скорость процесса локальной коррозии внутренней поверхности кровли резервуаров с сернистой нефтью снижается более чем на два порядка величины – от 1,40–1,70 мм/год до 0,013–0,015 мм/год [43]. Основное преимущество мембранной технологии – возможность разделения воздуха при температуре окружающей среды и получения газообразного азота на месте эксплуатации. Основными недостатками данного метода антикоррозионной защиты являются большие материальные затраты на закупку и монтаж оборудования, сложность его эксплуатации.

Существуют и другие методы дезактивации пирофорных отложений сульфидов железа и предотвращения их самовозгорания. Например, замена естественной газовой фазы резервуаров на углекислый газ. Однако данная процедура вызывает изменение скорости не только катодной, но и анодной реакции вследствие подкисления среды. Это способствует увеличению скорости равномерной коррозии в 10 раз [45].

Также известен ряд методов, предусматривающих обработку уже образовавшихся отложений различными химическими реагентами: ингибитором ИНФХ-1, трилоном Б, водным раствором гидролизованного привитого сополимера акрилонитрила и бутадиен-стирольного каучука и другими [123]. Недостатками этих методов является дороговизна реагентов, а также то, что эти методы предназначены не для предотвращения процесса образования пирофорных отложений, а только для их дезактивации. К тому же, эти методы пожароопасны, так как требуют опорожнения резервуаров перед их обработкой, что увеличивает опасность самовозгорания пирофорных коррозионных отложений. Также до конца не изучено влияние данных веществ на характеристики хранимого продукта.

В настоящее время одним из самых распространённых методов защиты резервуаров с сернистой нефтью от коррозии является нанесение на их поверхность антикоррозионных лакокрасочных покрытий [68–70]. Преимущества данного метода – простота нанесения защитных покрытий и их относительная дешевизна. При этом главным критерием пригодности конкретного материала к

использованию на объектах нефтегазовой отрасли промышленности является способность выполнять свою защитную функцию требуемый период эксплуатации оборудования.

Лабораторные и натурные исследования, практика использования на функционирующих объектах нефтегазовой отрасли промышленности показали, что наиболее эффективными для антикоррозионной защиты являются многослойные (композиционные) полимерные составы [68–70]. Такая конструкция позволяет покрытию сочетать ряд важных свойств и в разы увеличивает работоспособность в высокоагрессивных средах.

В промышленности в основном используются двухслойные и трёхслойные лакокрасочные покрытия. Основным механизмом работы защитного покрытия – барьерный эффект. Он обеспечивается низкой растворимостью агрессивной среды в полимере и низким диффузионным переносом коррозионно-активных компонентов через покрытие. Работу барьерного механизма в композитном покрытии, а также его механические свойства определяет основной (внутренний) слой покрытия. Он содержит реакционноспособные группы, которые обладают способностью связывать наиболее агрессивные компоненты среды (работает как селективная мембрана) [68, 71].

Два других слоя покрытия – это слой, непосредственно прилегающий к металлической поверхности (слой грунтовочного покрытия) и слой, контактирующий с агрессивной средой (отделочный слой). Слой грунтовочного покрытия обеспечивает адгезию (сцепление покрытия с защищаемой поверхностью), при этом он подвергается гораздо более лёгкому коррозионному воздействию. Внешний (отделочный) слой определяет такие свойства покрытия, как проводимость, стойкость к истиранию, смачиваемость и др. [71].

Чтобы придать покрытию требуемые свойства (повысить его защитные функции), реализуется применение различных добавок – ингибиторов коррозии. Для данной цели используется внутренний слой покрытия. Также известно применение в качестве активного наполнителя внутреннего слоя покрытия цинка [68, 72–73], являющегося протекторным материалом для резервуарных сталей.

Вымывание цинка и других протекторных добавок предотвращается внешним слоем покрытия, однако при нарушении внешнего барьерного слоя покрытия мелкодисперсный протекторный материал его внутреннего слоя быстро срывается, и сам слой теряет свои защитные функции. Таким образом, применение многослойных покрытий позволяет регулировать его свойства, что помогает создавать более экологически безопасные лакокрасочные материалы [69].

Большинство покрытий, используемых в настоящее время для антикоррозионной защиты нефтяного оборудования, изготавливается на эпоксидной основе. Данные вещества являются термопластами, то есть подвержены изменению своих механических свойств при больших колебаниях температуры. Для недопущения этого применяют отвердители различной химической природы (в основном амины и ангидриды кислот). Например, для эпоксидных материалов, подверженных ангидриднему отверждению, характерны меньшая растворимость (в 5–10 раз) и более низкие константы скорости проникновения кислоты (в 2–10 раз), чем для материалов, отверждаемых аминами [69, 73].

При этом недостаточно изучен метод защиты резервуаров с сернистой нефтью нанесением на их поверхность антикоррозионных лакокрасочных покрытий на акриловой основе. Полимер на акриловой основе является реактопластом, то есть не меняет свои механические свойства при температурном воздействии. Этот вопрос требует более детального рассмотрения, поскольку практически все выпускаемые и рекомендуемые в настоящее время лакокрасочные покрытия не обладают требуемой защитной способностью [40].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что вопрос защиты внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью от коррозии и образования пиррофорных отложений нанесением лакокрасочных покрытий не изучен в достаточной степени. В целях повышения пожаровзрывобезопасности РВС с сернистой нефтью необходимо проведение дополнительных исследований и разработка новых композиций многослойного покрытия с чёткой функциональной направленностью каждого из слоёв.

1.6 Выводы по первой главе

1. Статистический анализ пожаров на объектах нефтегазовой отрасли промышленности позволил сделать вывод о том, что их ежегодное количество имеет тенденцию к увеличению. По сравнению с 2020 годом количество пожаров в 2022 году увеличилось на 120 %. В 2018–2022 гг. доля пожаров от общего количества аварий составляла в среднем 65,2 %. Самовозгорание пиррофорных коррозионных отложений – один из основных источников зажигания.

2. Пожары на нефтяных резервуарах наносят вред жизни и здоровью людей, приводят к большому материальному и экологическому ущербу. Факт их возникновения указывает на низкий уровень защиты резервуаров с сернистой нефтью от коррозии, продуктами которой являются пиррофорные соединения.

3. Необходима разработка более эффективных методов защиты, в том числе с использованием многослойных антикоррозионных лакокрасочных покрытий, не склонных к разрушению в условиях высоких термических напряжений на внутренней поверхности РВС.

4. Проанализированы особенности реализации антикоррозионной защиты нефтяного оборудования на различных предприятиях. Показано, что при выборе средств защиты нефтяных резервуаров от коррозии необходим анализ климатических условий эксплуатации, вида и степени агрессивного воздействия хранимого продукта на внутреннюю поверхность элементов оборудования. Предприятия, на территории которых расположены резервуарные парки с РВС, разрабатывают собственные документы, устанавливающие правила антикоррозионной защиты на территории принадлежащих им объектов (в том числе с использованием лакокрасочных материалов).

5. Проведена оценка эффективности современных антикоррозионных покрытий. Выявлено, что срок службы современных лакокрасочных материалов не превышает 2–4 лет (при требуемом не менее 10 лет). Это значительно увеличивает стоимость их использования, повышает опасность аварийной разгерметизации

РВС, осложнённой высокой вероятностью самовозгорания вследствие наличия объёмных слоёв пирофоров на внутренней поверхности.

6. Анализ исследований в области обеспечения пожаровзрывобезопасности резервуаров с сернистой нефтью защитой их внутренней поверхности от коррозии показал эффективность применения многослойных лакокрасочных материалов. Однако метод защиты резервуаров нанесением на их поверхность многослойных лакокрасочных покрытий с финишным слоем на акриловой основе практически не изучен.

7. Сделан вывод о необходимости разработки многофункционального защитного покрытия, обеспечивающего повышенную эффективность защитного действия за счёт внешнего барьерного слоя из реактопласта на акриловой основе. Данное покрытие обеспечит низкую скорость коррозии стенок и кровли РВС даже при нарушении целостности внешнего слоя вследствие пассивации и ингибирования металла внутренними функциональными слоями покрытия.

ГЛАВА 2 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

2.1 Выбор компонентов многослойного антикоррозионного лакокрасочного покрытия

Для эффективного выполнения лакокрасочным покрытием функции по защите поверхности оборудования от коррозии и образования пирофорных отложений необходимо, чтобы покрытие одновременно сочетало ряд свойств (хорошая адгезия к поверхности, сплошность, гигроскопичность, устойчивость к негативному химическому и механическому воздействию и др.). В работе проведено исследование механизма коррозионного процесса на поверхности резервуарной стали при нанесении на неё многослойных защитных покрытий различного компонентного состава. Таким образом, сформирован подход к антикоррозионной защите резервуаров с сернистой нефтью, заключающийся в нанесении на их внутреннюю поверхность многослойного лакокрасочного покрытия с учётом функционального влияния каждого из его слоёв на эффективность защитного действия всего покрытия.

За основу разрабатываемого антикоррозионного состава принята четырёхслойная композиция [68, 71]. В качестве внутреннего слоя (наносится непосредственно на защищаемый металл) предлагается использование пассивирующей фосфатной плёнки [80, 124]. Функцией данного слоя будет не только снижение скорости растворения металла при контакте с коррозионно-активной средой, но и обеспечение стабильного сцепления с металлом. Внутренний слой находится под защитой верхних слоёв, поэтому подвергается гораздо более кратковременному коррозионному воздействию (преимущественно водного

раствора, растворённого в нём кислорода, сероводорода и химически инертных газов – азота и углеводов).

Фосфатирование сталей – простой и эффективный метод противокоррозионной защиты, основанный на свойствах солей фосфорной кислоты. Считается, что фосфатные соединения образуются по так называемому механизму «растворения-осаждения» при взаимодействии с первоначально образовавшимися ионами железа с анионами HPO_4^{2-} . В результате образуются первичные фосфаты, которые являются основой фосфатирования [80].

Образующийся монослой FeHPO_4 обладает основными защитными свойствами, на нём впоследствии происходит образование слоя кристаллической соли фосфата железа. Для предотвращения гидролиза однозамещённых фосфатов и выпадения практически нерастворимого трифосфата раствор должен содержать некоторый избыток фосфорной кислоты. В таком состоянии раствор стабилен. Фосфаты железа практически нерастворимы в водных средах, что позволяет применять фосфатирование для защиты стальных конструкций и сооружений от атмосферной коррозии [80, 124].

Фосфатное покрытие создаёт первичный слой, препятствующий контакту металлической поверхности с окружающей средой. При этом способ обработки металлических покрытий с помощью фосфатирования относится к разряду дополнительных. Процедура фосфатирования обычно служит подготовкой к нанесению основного покрытия, обладающего более высокой защитной способностью. В качестве такого покрытия наиболее часто используют лакокрасочное покрытие [80, 124].

Основным слоем многокомпонентного состава, определяющим барьерные и механические свойства всего покрытия, является средний слой. Именно в данный слой добавляют ингибиторы (замедлители) коррозии. Таким образом регулируют химические и механические свойства покрытия [68, 71–72].

Для создания среднего слоя разрабатываемого лакокрасочного покрытия предлагается использовать раствор уротропина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, гексаметиленetetрамин). Известно, что уротропин является ингибитором коррозии стали марки Ст3 в нефти

и нефтепродуктах в сероводородсодержащей среде [82]. Однако до конца не исследовано, что именно ингибирует коррозию стали – сам уротропин или продукты его кислотного расщепления и электровосстановления.

Уротропин хорошо растворяется в этиловом спирте. В данной работе применяется раствор уротропина в этиловом спирте концентрации 25 г/л. По результатам проведённых исследований выявлено, что скорость коррозии металлических образцов, обработанных данным раствором существенно ниже, чем необработанных образцов. При этом применения раствора уротропина в качестве единственной защиты оборудования от коррозии недостаточно [82].

Применение фосфатной плёнки и последующего ингибирования поверхности стали при помощи раствора уротропина положительно влияет на степень защищённости металла от коррозии и образования пиррофорных отложений в серосодержащей среде [80, 82, 124]. Однако данных мероприятий недостаточно для полноценной качественной антикоррозионной защиты оборудования.

В качестве третьего (грунтовочного) слоя в разрабатываемом многослойном покрытии предлагается использование раствора полиакрилата натрия в этиловом спирте (в соотношении 3 к 1). Функциональным назначением данного слоя будет обеспечение стабильного сцепления покрытия с металлом (адгезионные свойства покрытия).

Требуется использование ещё одного уровня защиты. В разрабатываемом четырёхслойном лакокрасочном покрытии это верхний (барьерный) слой. Верхний слой контактирует непосредственно с агрессивной средой, придаёт всему покрытию такие свойства, как стойкость к истиранию, смачиваемость. Для данного слоя рекомендуется использовать гидрофобный химически инертный полимер. Из-за его инертного происхождения растворимость в агрессивных средах низкая, распределение агрессивного раствора в слое имеет гладкий диффузионный профиль [71].

Большинство современных лакокрасочных покрытий изготавливают на эпоксидной основе. Данные покрытия не способны обеспечить качественную защиту нефтяного оборудования. Для изменения их свойств и повышения

эффективности в их состав вводят различные химические добавки [68, 72–73]. Это повышает их надёжность, но увеличивает материальные затраты и сложность применения.

В данной работе предлагается использование в качестве верхнего слоя полиакрилата натрия $(C_3H_3NaO_2)_n$. Данное вещество является абсорбентом (способно поглощать количество воды, в несколько сотен раз превышающее массу вещества), оно известно как «водяной замок». Полиакрилат натрия при использовании его в качестве верхнего слоя компонентного покрытия будет предохранять нижележащие слои от контакта с водой. Также полиакрилат натрия имеет ряд полезных для антикоррозионной защиты свойств (высокая термостойкость, механическая стабильность и др.). Данный материал широко доступен для потребителя, что повышает удобство его применения.

Таким образом, для обеспечения пожаровзрывобезопасности РВС с сернистой нефтью предложено применение четырёхслойного лакокрасочного покрытия. В качестве компонентов покрытия использованы фосфатная плёнка, ингибирование при помощи раствора уротропина, грунтование раствором полиакрилата натрия и внешний барьерный слой полиакрилата натрия. Совместное действие каждого из указанных функциональных слоёв обеспечит качественную защиту оборудования от коррозии и образования пирофорных отложений.

2.2 Методика определения эффективности защитного действия многослойных антикоррозионных покрытий

2.2.1 Объекты исследования и способы их подготовки

Одна из задач коррозионных исследований – оценка эффективности защиты от коррозии [124], проверка методов защиты от коррозии (проверка надёжности

защитных покрытий). В ходе выполнения данной диссертационной работы были проведены лабораторные и натурные исследования.

Исследуемый материал – углеродистая сталь марки Ст3. Указанная сталь наиболее широко распространена при строительстве и ремонте нефтяных резервуаров.

В работе предложено использование таких способов обработки поверхности стали как фосфатирование, ингибирование, грунтование, нанесение барьерного слоя. Виды обработки поверхности и способы их осуществления приведены в таблице 2.1. В ходе работы было апробировано три варианта фосфатирования растворами различной концентрации. Выявлено, что оптимальной является обработка поверхности металла раствором ортофосфорной кислоты H_3PO_4 концентрации 26,1 % (масс.).

Таблица 2.1 – Виды обработки поверхности стали

№ п/п	Наименование	Способ нанесения	Способ реализации	Кол-во слоёв
1	2	3	4	5
1	Раствор кислоты H_3PO_4 конц. 17,4 % (масс.)	окунание	опытное	1
2	Раствор кислоты H_3PO_4 конц. 26,1 % (масс.)	окунание	опытное	1
3	Раствор кислоты H_3PO_4 конц. 43,5 % (масс.)	окунание	опытное	1
4	Раствор уротропина $C_6H_{12}N_4$ конц. 25 г/л	окунание	опытное	1
5	Полиакрилат натрия + этиловый спирт в соотношении 3:1	кисть	промышленное/ опытное	1
6	Полиакрилат натрия	кисть	промышленное	1; 2
7	Универсальная алкидная эмаль ПФ-115 «Май»	кисть	промышленное	1

2.2.2 Образцы для испытаний

При проведении исследований были использованы образцы углеродистой стали марки Ст3. Образцы были подготовлены следующим образом. Из листов резервуарной стали, предназначенных для ремонта резервуаров на предприятии АО «Самаранефтегаз», фрезой были вырезаны образцы размером 50×20×4 мм. В середине одной из коротких сторон образца (для его последующего размещения в

лабораторной установке или на нефтяном оборудовании) было просверлено отверстие диаметром 2,5 мм (верхний край отверстия отстоял от края ближайшей короткой стороны на расстояние не более одного диаметра отверстия) (рисунок 2.1).

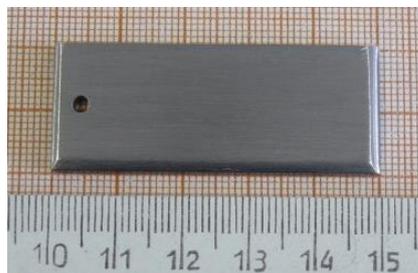


Рисунок 2.1 – Образец для коррозионных исследований

На различных этапах проведения коррозионных исследований было произведено взвешивание образцов. При взвешивании образцов использованы электронные аналитические весы марки Vibra с точностью взвешивания 1×10^{-4} г.

2.2.3 Подготовка поверхности образцов

Поверхность образцов была подготовлена следующим образом. Сначала произведено шлифование (с использованием шлифовального станка) на абразивной бумаге SiC с последовательно уменьшающимися размерами зерна P120, P100, P60. Заключительная шлифовка поверхности была проведена на бумаге с размерами зёрна не более 10–50 мкм. После проведения шлифовок поверхность образца была промыта дистиллированной водой, высушена с использованием фильтровальной бумаги и обезжирена этиловым спиртом. Расход спирта составлял приблизительно 0,5 мл на 1 см^2 площади поверхности металла.

Затем были произведены маркировка и взвешивание образцов. Подготовленные описанным способом образцы в дальнейшем были использованы для проведения лабораторных и натурных испытаний как без применения каких-либо средств противокоррозионной защиты, так и при использовании

противокоррозионной защиты. Время пребывания на воздухе образцов, подготовленных к проведению коррозионных исследований, не превышало 1 ч.

По окончании коррозионных испытаний с поверхности образцов были удалены плотно сцепленные продукты коррозии, при этом не задевая металл, не подверженный коррозии. Для этого образцы были обработаны пористыми абразивными материалами, многократно промыты дистиллированной водой, обезжирены этиловым спиртом и высушены фильтровальной бумагой. После этого произведено взвешивание образцов на аналитических весах. Затем были рассчитаны основные коррозионные показатели.

2.2.4 Испытательные среды

Натурные испытания были проведены в резервуаре с сернистой нефтью и на газосепараторе, предназначенном для разделения различных компонентов газообразного продукта. Оборудование расположено на различных производственных площадках АО «Самаранефтегаз». Образцы для испытаний были размещены в парогазовой среде резервуара с сернистой нефтью и газосепаратора.

При проведении лабораторных исследований в качестве рабочих растворов были использованы:

- модель конденсата влаги, образующегося на внутренней поверхности кровли и стенок, контактирующих с парогазовым пространством РВС с сернистой нефтью (рН 5,8; $[Cl^-]$ – $34,8 \cdot 10^3$ мг/л; $[S^{2-}]$ – 69,773 мг/л; $t = 20-40$ °С);
- растворы NaCl (х.ч.) концентрации $34,8 \cdot 10^3$ мг/л и рН 5,8;
- растворы K_2SO_4 (ч.д.а.) концентрации 69,773 мг/л и рН 5,8;
- раствор уротропина $C_6H_{12}N_4$ (технический марки С) [125] в этиловом спирте (х.ч.) концентрации 25 г/л;
- раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (х.ч.) концентрации 17,4 % (масс.);

- раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (х.ч.) концентрации 26,1 % (масс.);
- раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (х.ч.) концентрации 43,5 % (масс.) [126];
- электроизоляционный акриловый лак Plastic-71 в качестве полиакрилата натрия;
- раствор электроизоляционного акрилового лака Plastic-71 в этиловом спирте (х.ч.) с концентрацией лака 75 % (масс.) (в соотношении 3:1);
- универсальная алкидная эмаль ПФ-115 «Май».

Для проведения лабораторных исследований был подготовлен раствор, близкий по своему химическому составу конденсату влаги, образующемуся на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью. Это позволило смоделировать влияние парогазового пространства в РВС на внутреннюю поверхность данного оборудования.

Проведённый исследователями анализ химического состава конденсата влаги на внутренней поверхности РВС с сернистой нефтью показал, что в него входят хлорид-ионы и сероводород [35]. Модель конденсата влаги подготовлена смешиванием раствора $NaCl$ с концентрацией хлорид-ионов $34,8 \cdot 10^3$ мг/л с раствором K_2SO_4 концентрации 69,773 мг/л. Требуемая кислотность раствора была получена методом постепенного подкисления/подщелачивания раствора. Так как первоначальная кислотность раствора была ниже требуемой, было осуществлено подкисление с помощью добавления раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Кислотность раствора измерена калиброванным рН-метр иономером марки «Экотест-2000».

Содержание хлорид-ионов в модельном растворе было определено при помощи ион-селективного электрода, производя его калибровку по растворам KCl известной концентрации. Таким образом, для проведения лабораторных исследований подготовлена модель конденсата влаги со следующим химическим составом: кислотность рН 5,8; содержание хлорид-ионов $[Cl^-]$ – $34,8 \cdot 10^3$ мг/л; содержание сульфид-ионов $[S^{2-}]$ – 69,773 мг/л; $t = 20-40$ °С.

Для проведения испытаний в качестве полиакрилата натрия использован акриловый лак Plastic-71, обычно применяемый для антикоррозионной защиты электронных компонентов. Возможно использование и другого материала на акриловой основе.

Для проведения сравнительного исследования некоторые образцы были покрыты слоем коммерческой краски – универсальной алкидной эмалью марки ПФ-115 «Май».

В лабораторных условиях часть образцов были испытаны в парогазовой среде, образующейся над раствором, который представляет собой модель конденсата влаги, образующегося на внутренней поверхности кровли и стенок резервуаров с сернистой нефтью. При проведении натурных испытаний образцы были размещены в парогазовом пространстве действующего нефтяного оборудования.

2.2.5 Исследование поверхности образцов

Поверхность образцов после лабораторных и натурных коррозионных испытаний была исследована при помощи компьютеризированного оптического микроскопа марки НЕОРНОТ-32 (с возможностью 1000-кратного увеличения), оснащённого цифровой видеокамерой. Определены состояние поверхности, характер коррозионного поражения металла, размеры, максимальная глубина и плотность очагов локальной коррозии. С помощью метода двойной фокусировки измерена глубина коррозионных поражений металлической поверхности образцов. Окуляр микроскопа позволяет увидеть часть поверхности определённой площади (700 мкм²). Данная часть поверхности называется полем зрения. Поле зрения, полученное при изучении одного из образцов, прошедших коррозионные испытания, представлено на рисунке 2.2.

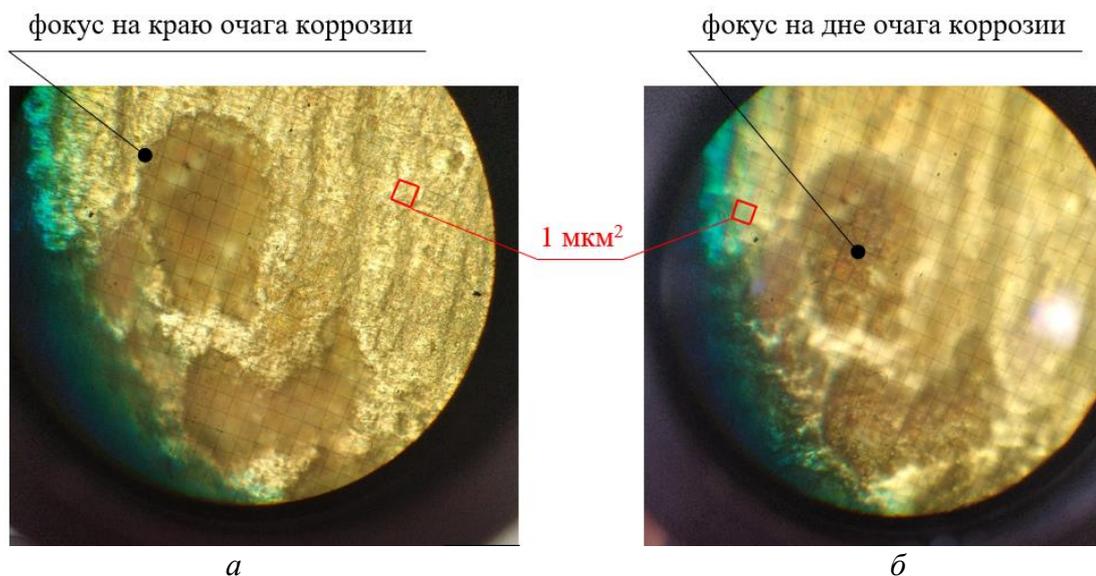


Рисунок 2.2 – Поле зрения в окуляре микроскопа НЕОРНОТ-32:
a – фокус на краю очага коррозии; *б* – фокус на дне очага коррозии

При использовании метода двойной фокусировки луч света последовательно был сфокусирован на краю и дне очага локальной коррозии (рисунок 2.2). Разница между полученными значениями глубины изображения и будет глубиной очага коррозии (на микроскопе НЕОРНОТ-32 длина луча отображается в микрометрах). После исследования одного поля зрения образец был перемещён по поверхности предметного столика микроскопа, затем были изучены другие поля зрения. Таким образом, по описанной методике была измерена глубина очагов коррозии на всей поверхности образца, из них выбраны максимально глубокие.

2.2.6 Расчёт скорости равномерной, локальной и общей коррозии

По окончании лабораторных и натурных исследований были рассчитаны основные показатели коррозионного процесса: изменение массы Δm (массовая убыль), скорость равномерной (K_p), локальной ($K_{л}$) и общей (K_o) коррозии. Скорость коррозии рассчитана в двух единицах измерения (в $\text{мкг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ и $\text{мм}/\text{год}$). Скорость равномерной коррозии K_p была рассчитана по формуле:

$$K_p = \frac{\Delta m}{S \times \tau_{\text{общ}}}, \quad (2.1)$$

где Δm – убыль массы образца за время испытания, мкг;

S – площадь поверхности образца, см²;

$\tau_{\text{общ}}$ – время пребывания образца в коррозионно-активной среде, ч.

Изменение массы Δm для каждого образца рассчитано следующим образом. После окончания испытаний с поверхности образца были тщательно удалены образовавшиеся продукты коррозии. Затем поверхность была обезжирена этиловым спиртом и высушена до достижения постоянной массы. Изменение массы рассчитано как разность между исходной массой образца и его массой после испытаний.

При проведении всех испытаний были использованы образцы с одинаковыми геометрическими размерами. Площадь поверхности каждого образца составляла 26 см². Перевод скорости равномерной коррозии K_p из мкг/(см²·ч) в мм/год был произведён делением результатов, полученных по формуле 2.1, на плотность стали. У стали марки Ст3 плотность составляет 7850 кг/м³.

Для моделирования перепадов среднесуточной температуры при эксплуатации нефтяного оборудования в реальных условиях образцы при проведении лабораторных испытаний часть времени находились при температуре 20 °С, а часть времени при температуре 40 °С (регулирование температуры произведено с помощью термостата периодическим включением/выключением).

Для исследования влияния перепадов среднесуточной температуры на протекание коррозионного процесса было проведено дополнительное исследование. Образец стали марки Ст3 с подготовленной поверхностью (поверхность зачищена, не обработана антикоррозионными покрытиями – чистый металл) был помещён в сосуд с модельным раствором конденсата влаги (в парогазовое пространство модельного раствора при постоянной температуре 20 °С), время нахождения металла в коррозионной среде – 3 месяца. В данном эксперименте был использован такой же раствор, что и для проведения

лабораторных коррозионных исследований (модель конденсата влаги, методика приготовления изложена в разделе 2.2.4).

После проведения испытаний по формуле 2.1 была рассчитана скорость коррозии металла, корродировавшего в изотермических условиях – при температуре 20 °С (K_{20}). Затем произведён расчёт скорости равномерной коррозии K_{40} металла, находящегося в парогазовом пространстве модельного раствора:

$$K_{40} = \frac{K_{\text{общ}} \times \tau_{\text{общ}} - K_{20} \times \tau_{20}}{\tau_{40}}, \quad (2.2)$$

где $K_{\text{общ}}$ и $\tau_{\text{общ}}$ – скорость равномерной коррозии и время нахождения металла соответственно в коррозионно-активной среде при температуре 20–40 °С;

τ_{20} и τ_{40} – время пребывания образца при 20 °С и 40 °С соответственно, ч.

Скорость общей коррозии K_o , (мм/год) для каждого образца рассчитана по формуле:

$$K_o = K_p + K_l, \quad (2.3)$$

где K_p – скорость равномерной коррозии (расчёт по формуле 2.1);

K_l – скорость локальной коррозии, мм/год.

Скорость локальной коррозии K_l (мм/год) рассчитана по формуле:

$$K_l = \frac{h_{\text{max}}}{\tau_{\text{общ}}}, \quad (2.4)$$

где h_{max} – максимальная глубина коррозионного поражения, мм;

$\tau_{\text{общ}}$ – время пребывания образца в контакте с коррозионной средой, год.

Показатель h_{max} был определён методом оптической микроскопии. Поверхность каждого образца была исследована методом оптической микроскопии, выявлены наиболее глубокие очаги коррозии (10 показаний). Поскольку поверхность образцов после коррозионных испытаний сильно повреждена (рисунок 2.3), точно определить глубину наиболее глубокого очага коррозии достаточно трудно. Поэтому для анализа глубины очагов коррозии был использован метод интервальной оценки [127–128].

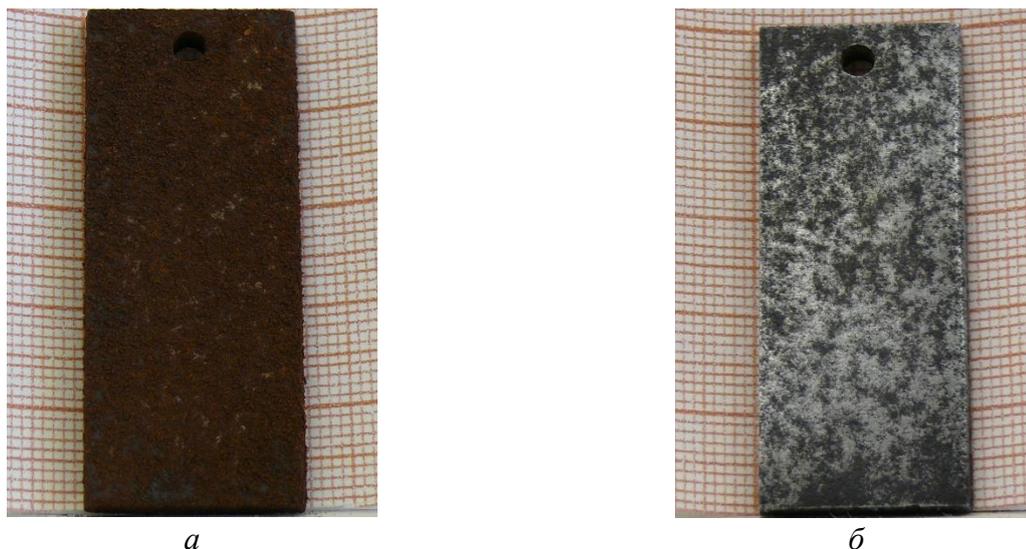


Рисунок 2.3 – Внешний вид образца после изъятия из коррозионной среды при проведении лабораторных исследований:
а – после выемки; *б* – после удаления продуктов коррозии

Интервальная оценка – это диапазон значений, который используют для оценки параметра генеральной совокупности. В данном случае генеральная совокупность – все очаги коррозии поверхности образца, а параметр – глубина данных очагов. Для анализа данного параметра из генеральной совокупности (очаги коррозионных поражений) по определённому критерию (максимальное значение) выбрана некоторая совокупность объектов (10 наиболее глубоких очагов коррозии). Этот набор объектов является выборкой или выборочной совокупностью.

Так как используемая выборка неоднородна, при расчёте h_{max} был использован метод математической статистики с определением доверительного интервала. Доверительный интервал – это интервальная оценка (диапазон значений) параметра (глубина коррозионных поражений) генеральной совокупности (все очаги коррозионных поражений поверхности образца), определяемая с помощью выборки (10 наиболее глубоких очагов коррозии).

Доверительный интервал при определении h_{max} для каждого образца был рассчитан по следующему алгоритму:

1) выборка – 10 наиболее глубоких очагов коррозии, полученных при исследовании образца методом оптической микроскопии (n_1, n_2, \dots, n_{10});

2) расчёт вспомогательных параметров:

– среднее арифметическое значение:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j; \quad (2.5)$$

– медиана (число, характеризующее выборку – половина элементов выборки меньше медианы, другая половина больше):

$$\hat{X}_{Me} = \frac{x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1}}{2}; \quad (2.6)$$

– дисперсия:

$$D = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{X})^2; \quad (2.7)$$

– среднеквадратическое отклонение (показатель рассеивания значений вокруг среднего арифметического):

$$\hat{\sigma} = \sqrt{D}; \quad (2.8)$$

3) расчёт доверительного интервала:

$$\hat{X}_{Me} - \hat{\sigma} < \mu < \hat{X}_{Me} + \hat{\sigma}, \quad (2.9)$$

где $\mu = h_{max}$ – наиболее глубокий очаг коррозии.

Таким образом, был произведён расчёт не конкретного значения h_{max} , а диапазона данных, имеющего нижнюю и верхнюю границы. В данный диапазон с высокой вероятностью и входит искомое значение наиболее глубокого очага коррозионного поражения. Поэтому скорость локальной коррозии K_L (мм/год) и скорость общей коррозии K_o (мм/год) для каждого образца (формулы 2.3–2.4) были рассчитаны в диапазоне данных (для нижней и верхней границ диапазона).

По результатам проведённых расчётов построены графики зависимости скорости равномерной K_p , локальной K_L и общей K_o коррозии от вида обработки поверхности стали марки Ст3.

2.3 Лабораторный стенд для определения эффективности защитного действия многослойных антикоррозионных покрытий

2.3.1 Основные приборы

Для определения кислотности рабочих растворов был использован рН-метр иономер марки «Экотест-2000». Прибор комплектуется измерительным электродом, электродом сравнения и терморезистором. В качестве измерительного электрода использован стеклянный электрод, в качестве электрода сравнения – стандартный хлоридсеребряный электрод. Перемешивание растворов осуществлялось при помощи магнитных мешалок.

При проведении лабораторных исследований задаваемая температура для модели конденсата влаги составляла 40 °С, что соответствует температуре нефти в резервуаре. Для регулирования температуры коррозионно-активной среды в системе был использован термостат марки Julabo.

После лабораторных и натурных испытаний поверхность образцов была исследована методом оптической микроскопии при помощи компьютеризированного оптического микроскопа НЕОРНОТ-32 (рисунок 2.4).

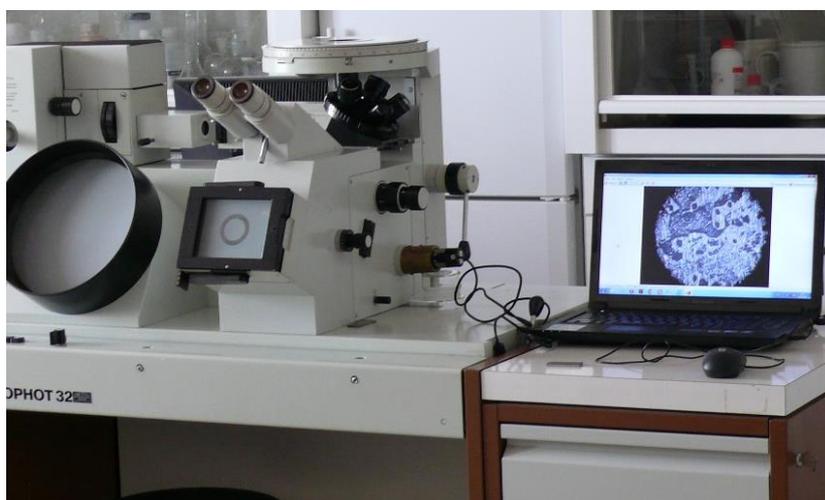


Рисунок 2.4 – Исследование поверхности образцов под микроскопом НЕОРНОТ-32

На различных этапах исследований было произведено фотографирование образцов. Для этого использован фотоаппарат марки Lumix с возможностью макросъёмки с четырёхкратным увеличением.

2.3.2 Сосуды для коррозионных испытаний и размещение в них образцов

Для проведения лабораторных коррозионных испытаний при температуре рабочей среды 40 °С были использованы специальные термостатируемые сосуды из стекла «пирекс» с герметично закрывающейся крышкой (рисунок 2.5). Объём сосудов составляет 1000 мл.



Рисунок 2.5 – Термостатируемый сосуд для лабораторных исследований

Сосуды представляют собой колбы с рубашкой, имеющие рабочее пространство диаметром 9 см. В рабочее пространство был залит испытательный раствор (500 мл). В растворе и над ним были размещены образцы. Постоянной циркуляцией воды в рубашке было осуществлено поддержание требуемой температуры рабочего раствора +40 °С.

Для имитации условий, реализующихся в РВС с сернистой нефтью, был сконструирован стенд, состоящий из трёх термостатируемых сосудов и термостата (рисунок 2.6). Стенд позволяет размещать образцы как непосредственно в моделируемом растворе, так и в парогазовом пространстве над раствором. Сосуды

соединены с термостатом и друг с другом при помощи силиконовых шлангов. Вода, нагреваемая термостатом до заданной температуры, подаётся по шлангам в рубашку каждого сосуда, а из последнего сосуда – снова в термостат. Таким образом, создаётся замкнутый цикл.



Рисунок 2.6 – Стенд для проведения лабораторных коррозионных исследований

Образцы были размещены в термостатируемом сосуде следующим образом. В предварительно просверленное отверстие в образце введена тонкая леска диаметром 0,205 мм, и был завязан узел таким образом, чтобы длина одного из концов лески составляла 200–300 мм. Затем образцы были помещены в сосуд на нужный уровень, а длинный конец лески был выпущен наружу через горловину сосуда и прочно зафиксирован на его внешней стенке, после чего – закрытие крышки. Благодаря этому не происходило проникновение атмосферного воздуха в парогазовое пространство сосуда.

В испытательные сосуды были залиты одинаковые объёмы модельного раствора в таком количестве, которое обеспечивало равенство объёмов жидкой и парогазовой фаз. Для предотвращения возникновения контактной коррозии металла, подвеска образцов в сосуды была осуществлена таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом на протяжении всего времени исследования (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 – Размещение образцов в термостатируемом сосуде

На протяжении всего периода эксперимента крышки всех испытательных сосудов были плотно закрыты притёртыми пробками, что обеспечивало относительную герметичность системы. После истечения определённого времени образцы были извлечены из раствора, взвешены на аналитических весах, затем было произведено изучение их поверхности, рассчитаны потери массы металла за время испытаний и скорость коррозии.

2.4 Определение защитной способности антикоррозионных покрытий в лабораторных условиях

При проведении лабораторных коррозионных испытаний образцы стали марки Ст3 были помещены в парогазовом пространстве над модельным раствором. Температура раствора и его парогазового пространства составляла 20–40 °С. Крепление образцов было осуществлено посредством тонкой лески. Время лабораторных испытаний составляло 2000–4200 часов (3–6 месяцев).

При проведении испытаний параллельно было испытано по 2 образца стали с определёнными видами обработки. Всего было подготовлено 14 образцов (7 различных видов обработки). Для исследования влияния частичного нарушения целостности покрытия на скорость коррозии металла на некоторые образцы было нанесено местное нарушение покрытия. Это сделано процарапыванием внешнего барьерного слоя покрытия. При этом сам металл не повреждался.

Вид обработки для каждого образца приведён в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Обработка образцов для лабораторных исследований

№ образца	Вид обработки
1, 2	Без обработки
3, 4	Ингибирование (ингибитор – 25 г/л уротропина + этиловый спирт)
5, 6	1. Ингибирование
	2. Грунтование (акриловый лак Plastic-71 + этиловый спирт в соотношении 3:1)
7, 8	1. Ингибирование
	2. Грунтование
	3. 1 слой полиакрилата натрия (акриловый лак Plastic-71)
9, 10	1. Ингибирование
	2. Грунтование
	3. 1 слой полиакрилата натрия
	4. Царапина
11, 12	1. Ингибирование
	2. Грунтование
	3. 2 слоя полиакрилата натрия
13, 14	1. Ингибирование
	2. Грунтование
	3. Краска (эмаль ПФ-115 «Май»)

Перед проведением испытаний было произведено взвешивание образцов с подготовленной поверхностью на аналитических весах с точностью 10^{-4} г. Подготовленные и взвешенные образцы были размещены в термостатируемых сосудах для проведения коррозионных испытаний.

Условия и время проведения лабораторных испытаний для каждого образца представлены в таблице 2.3. В ходе испытаний была произведена постоянная регистрация времени пребывания образцов металла в коррозионно-активной среде при каждой температуре.

Таблица 2.3 – Условия лабораторных испытаний

№ образца	Место размещения	Вид обработки	Время испытаний, ч	
			Общее время	при $t = 40$ °C
1	2	3	4	5
1	Газовая фаза	БО	2061	421
2	Газовая фаза		3934	816
3	Газовая фаза		2062	422
4	Газовая фаза	И	4029	824
5	Газовая фаза		2063	423
6	Газовая фаза	И + Г	4030	825

№ образца	Место размещения	Вид обработки	Время испытаний, ч	
			Общее время	при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
1	2	3	4	5
7	Газовая фаза	И + Г + П	2063	423
8	Газовая фаза		4033	828
9	Газовая фаза	И + Г + П + Ц	2181	445
10	Газовая фаза		4058	837
11	Газовая фаза	И + Г + 2П	2065	424
12	Газовая фаза		4078	840
13	Газовая фаза	И + Г + К	2182	446
14	Газовая фаза		4103	847

Примечание: БО – без обработки, И – ингибирование, Г – грунтование, П – 1 слой полиакрилата натрия (лак Plastic-71), 2П – 2 слоя полиакрилата натрия (лак Plastic-71), Ц – цапапина, К – краска (эмаль ПФ-115 «Май»)

В процессе испытаний было осуществлено периодическое извлечение образцов из сосуда таким образом, чтобы не прерывались испытания оставшихся в сосуде образцов. После извлечения образцы были очищены от продуктов коррозии (поверхность промыта дистиллированной водой, с неё удалены коррозионные отложения с помощью неметаллических абразивных материалов и моющих средств, затем произведены обезжиривание поверхности этиловым спиртом и высушивание на воздухе) и периодически взвешены до достижения постоянной массы. Затем были сделаны визуальное и гравиметрическое (с применением электронных приборов) исследования образцов, фотографирование их поверхности, повторное взвешивание на аналитических весах. По результатам гравиметрических испытаний были рассчитаны основные параметры коррозии: массовая убыль Δm , скорость равномерной K_p , локальной K_L и общей K_o коррозии (в $\text{мкг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ и $\text{мм}/\text{год}$).

Результаты расчётов убыли массы Δm и скорости равномерной коррозии K_p для каждого образца и различных видов обработки представлены в таблице 2.4.

Был произведён расчёт скорости равномерной коррозии металла, находящегося в агрессивной среде при постоянной температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (формула 2.1). Согласно полученным результатам, $K_{20} = 0,48\text{ мкг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ – скорость коррозии металла, находящегося в парогазовом пространстве модельного раствора.

Таблица 2.4 – Расчёт убыли массы и скорости равномерной коррозии

№ образца	Вид обработки	Условия испытаний	Δm , мг	K_p	
				мкг/(см ² ·ч)	мм/год
1	БО	Газовая фаза (время испытаний – 3 месяца)	156,7	2,92	0,033
3	И		132,1	1,82	0,020
5	И + Г		48,7	0,91	0,010
7	И + Г + П		29,1	0,54	0,006
9	И + Г + П + Ц		31,8	0,56	0,006
11	И + Г + 2П		6,9	0,13	0,002
13	И + Г + К		8,2	0,14	0,002
2	БО	Газовая фаза (время испытаний – 6 месяцев)	303,7	2,97	0,033
4	И		140,0	1,30	0,015
6	И + Г		57,8	0,55	0,006
8	И + Г + П		22,3	0,21	0,002
10	И + Г + П + Ц		40,0	0,38	0,004
12	И + Г + 2П		2,6	0,025	0,0003
14	И + Г + К		4,0	0,04	0,0004

Примечание: БО – без обработки, И – ингибирование, Г – грунтование, П – 1 слой полиакрилата натрия (лак Plastic-71), 2П – 2 слоя полиакрилата натрия (лак Plastic-71), Ц – цапапина, К – краска (эмаль ПФ-115 «Май»)

Рассчитана скорость коррозии чистого металла при температуре агрессивной среды 40 °С (формула 2.2). Скорость коррозии металла, находящегося в коррозионной среде при постоянной температуре 40 °С (K_{40}), равна 12,4 мкг/(см²·ч). Расчёт не учитывает влияние перепада температуры на скорость равномерной коррозии металла.

В связи с этим был произведён сравнительный анализ двух вариантов испытаний необработанных образцов резервуарной стали марки Ст3 в коррозионно-активной среде: 1) время испытаний – 3 месяца, температура среды – 20 °С; 2) время испытаний – 3 месяца, температура среды – 20–40 °С (таблица 2.4, образец 1). Скорость равномерной коррозии чистого металла при переменной температуре 20–40 °С **в 6 раз выше**, чем для чистого металла, корродирующего при постоянной температуре 20 °С. Это свидетельствует о высокой опасности переменных температур при эксплуатации нефтяного оборудования, а также подтверждает существенное влияние такого режима на скорость коррозии внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью (сезонные и суточные колебания температуры, особенно в зимний период, вечерние и ночные часы весеннего и осеннего периодов года [35, 103]).

На основании результатов лабораторных исследований (таблица 2.4) были построены зависимости скорости равномерной коррозии K_p стали марки Ст3 от вида обработки её поверхности при условии контакта металла с газовой фазой (рисунки 2.8–2.9).

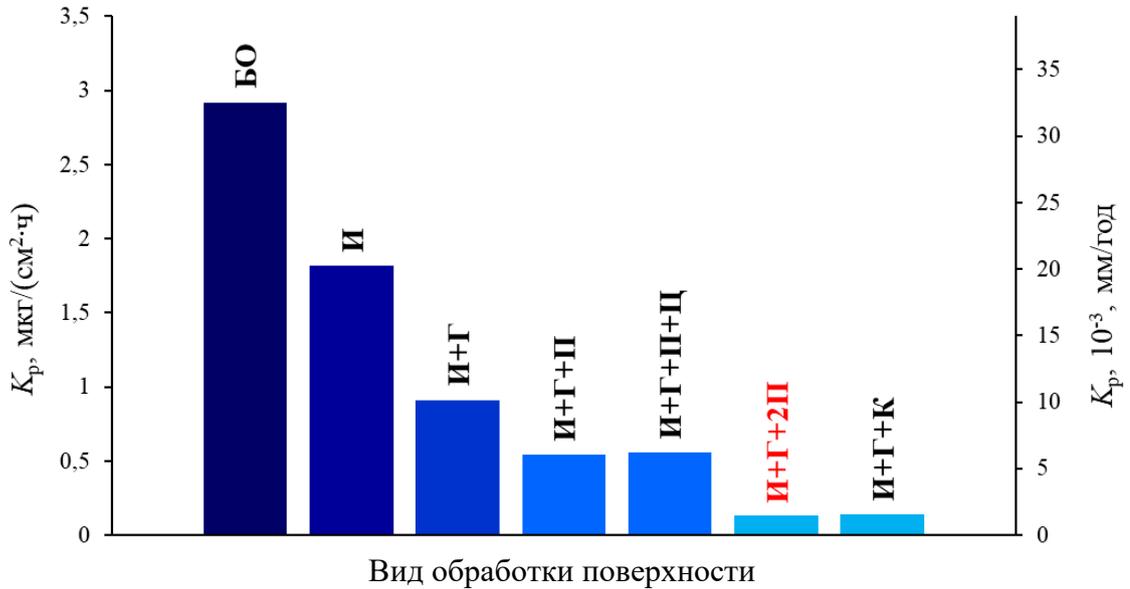


Рисунок 2.8 – Зависимость скорости **равномерной** коррозии K_p стали марки Ст3 от вида обработки её поверхности (**газовая фаза, время испытаний – 3 мес.**): БО – без обработки; И – ингибирование; Г – грунтование; П – 1 слой полиакрилата натрия; 2П – 2 слоя полиакрилата натрия; Ц – цапаина; К – краска

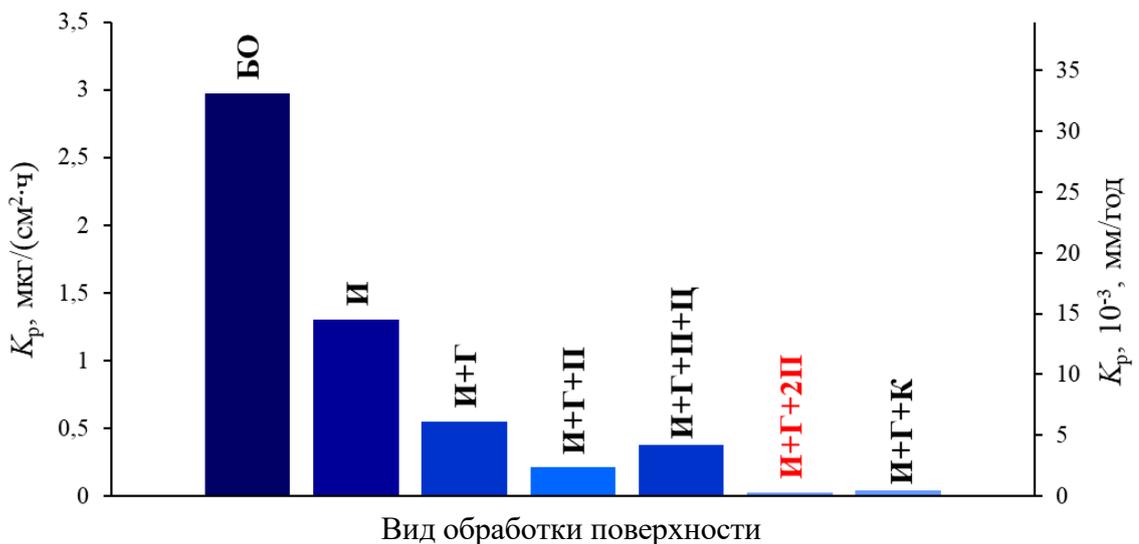


Рисунок 2.9 – Зависимость скорости **равномерной** коррозии K_p стали марки Ст3 от вида обработки её поверхности (**газовая фаза, время испытаний – 6 мес.**): БО – без обработки; И – ингибирование; Г – грунтование; П – 1 слой полиакрилата натрия; 2П – 2 слоя полиакрилата натрия; Ц – цапаина; К – краска

Для расчёта скорости локальной коррозии K_d поверхность образцов была изучена под микроскопом NEORHOT-32.

По результатам микроскопических исследований для каждого образца были выбраны 10 наиболее глубоких очагов коррозии, и по представленной в разделе 2.1.6 методике был рассчитан доверительный интервал для показателя h_{max} (диапазон, в который с высокой вероятностью входит максимальный по глубине очаг коррозии). Затем определена скорость локальной K_d и общей K_o коррозии для нижней и верхней границ доверительного интервала. Результаты расчётов для каждого образца представлены в таблицах 2.5–2.6.

На основании полученных результатов данных для каждого времени испытаний были построены зависимости скорости локальной коррозии от вида обработки (рисунки 2.10–2.11). Итоговые зависимости скорости общей коррозии K_o от вида обработки для различного времени испытаний металла в парогазовой среде модельного раствора представлены на рисунках 2.12–2.13.

Таблица 2.5 – Результаты лабораторных испытаний (расчёт доверительного интервала для h_{max})

№ образца	Вид обработки	Условия испытаний	Наиболее глубокие очаги коррозии (10 шт.), мкм	Доверительный интервал для h_{max} , мкм
1	БО	Газовая фаза (время испытаний – 3 месяца)	47, 56, 61, 64, 75, 76, 79, 93, 98, 115	(54,7; 96,3)
3	И		52, 53, 53, 54, 55, 58, 74, 74, 83, 111	(37,4; 75,6)
5	И + Г		20, 21, 22, 24, 26, 33, 36, 36, 42, 57	(17,9; 41,1)
7	И + Г + П		15, 15, 16, 24, 25, 25, 25, 28, 32, 41	(16,9; 33,1)
9	И + Г + П + Ц		22, 22, 23, 23, 24, 27, 27, 27, 29, 34	(21,7; 29,3)
11	И + Г + 2П		21, 21, 22, 22, 24, 26, 27, 30, 40, 42	(17,3; 32,7)
13	И + Г + К		15, 15, 15, 17, 17, 19, 19, 20, 26, 32	(12,5; 23,5)
2	БО	Газовая фаза (время испытаний – 6 месяцев)	41, 43, 43, 46, 46, 53, 55, 57, 64, 64	(40,9; 58,1)
4	И		51, 51, 53, 53, 55, 56, 62, 63, 69, 90	(43,5; 67,5)
6	И + Г		27, 28, 29, 30, 32, 34, 34, 39, 39, 40	(28,3; 37,7)
8	И + Г + П		23, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 38, 40, 46	(23,2; 37,8)
10	И + Г + П + Ц		23, 24, 25, 26, 26, 27, 27, 32, 34, 46	(19,6; 33,4)
12	И + Г + 2П		27, 27, 28, 30, 30, 36, 36, 36, 43, 52	(25,0; 41,0)
14	И + Г + К		16, 21, 21, 23, 24, 30, 31, 41, 44, 44	(16,7; 37,3)

Примечание: БО – без обработки, И – ингибирование, Г – грунтование, П – 1 слой полиакрилата натрия (лак Plastic-71), 2П – 2 слоя полиакрилата натрия (лак Plastic-71), Ц – царапина, К – краска (эмаль ПФ-115 «Май»)

Таблица 2.6 – Результаты лабораторных испытаний (расчёт скорости локальной и общей коррозии)

№ образца	K_p , мм/год	Время испытаний	K_l , мм/год		K_o , мм/год	
			нижн. гр.	верх. гр.	нижн. гр.	верх. гр.
1	0,033	2000 ч (3 мес.)	0,232	0,410	0,265	0,443
3	0,020		0,159	0,321	0,179	0,341
5	0,010		0,076	0,174	0,086	0,184
7	0,006		0,072	0,141	0,078	0,147
9	0,006		0,087	0,118	0,093	0,124
11	0,002		0,073	0,139	0,075	0,141
13	0,002		0,050	0,094	0,052	0,096
2	0,033	4000 ч (6 мес.)	0,091	0,129	0,124	0,163
4	0,015		0,095	0,147	0,109	0,161
6	0,006		0,061	0,082	0,068	0,088
8	0,002		0,050	0,082	0,053	0,085
10	0,004		0,042	0,072	0,047	0,076
12	0,0003		0,054	0,089	0,054	0,089
14	0,0004		0,036	0,080	0,036	0,080

Примечание: скорость локальной K_l и общей K_o коррозии для каждого образца рассчитаны для нижней и верхней границ доверительного интервала

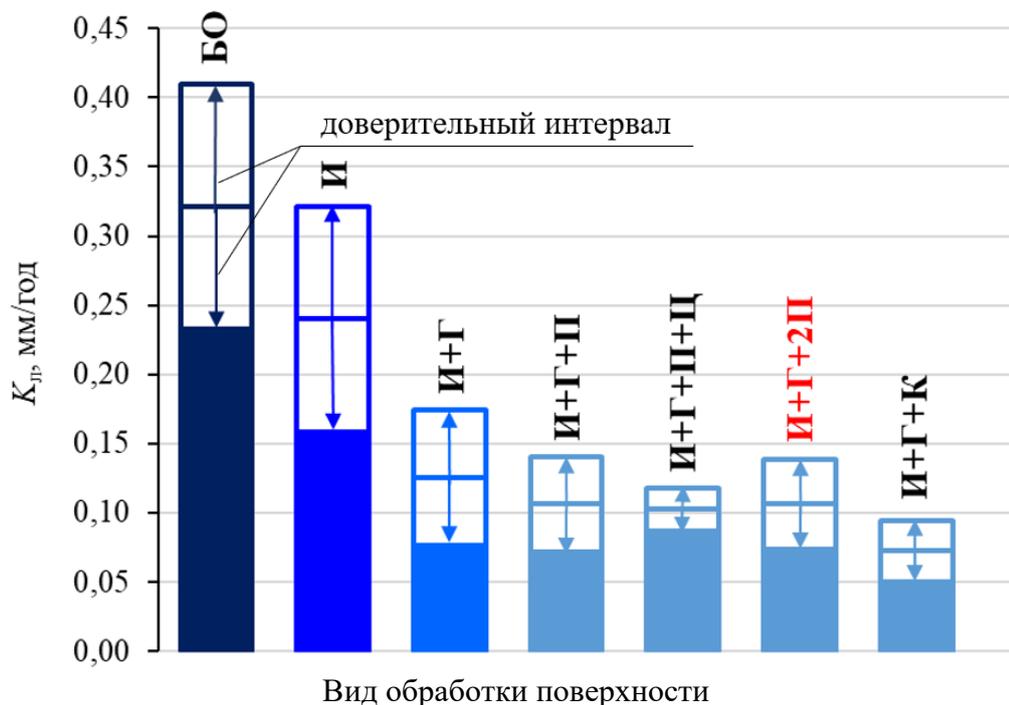


Рисунок 2.10 – Зависимость скорости локальной коррозии K_l стали марки Ст3 от вида обработки её поверхности (газовая фаза, время испытаний – 3 месяца): БО – без обработки; И – ингибирование; Г – грунтование; П – 1 слой полиакрилата натрия; 2П – 2 слоя полиакрилата натрия; Ц – царапина; К – краска

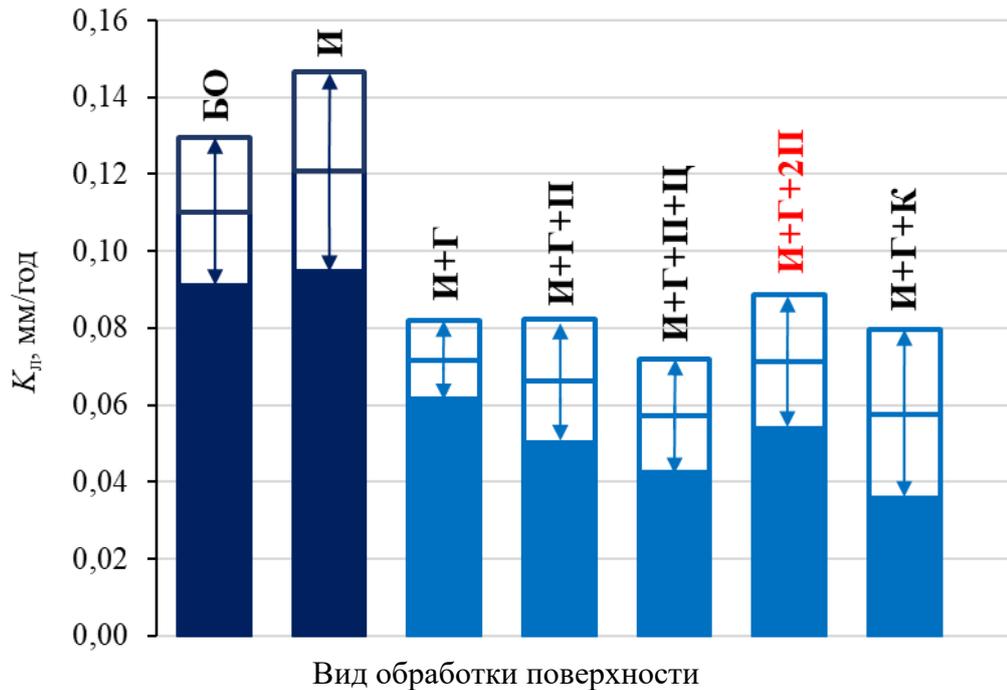


Рисунок 2.11 – Зависимость скорости **локальной** коррозии $K_{л}$ стали марки Ст3 от вида обработки её поверхности (**газовая фаза, время испытаний – 6 месяцев**): БО – без обработки; И – ингибирование; Г – грунтование; П – 1 слой полиакрилата натрия; 2П – 2 слоя полиакрилата натрия; Ц – царापина; К – краска

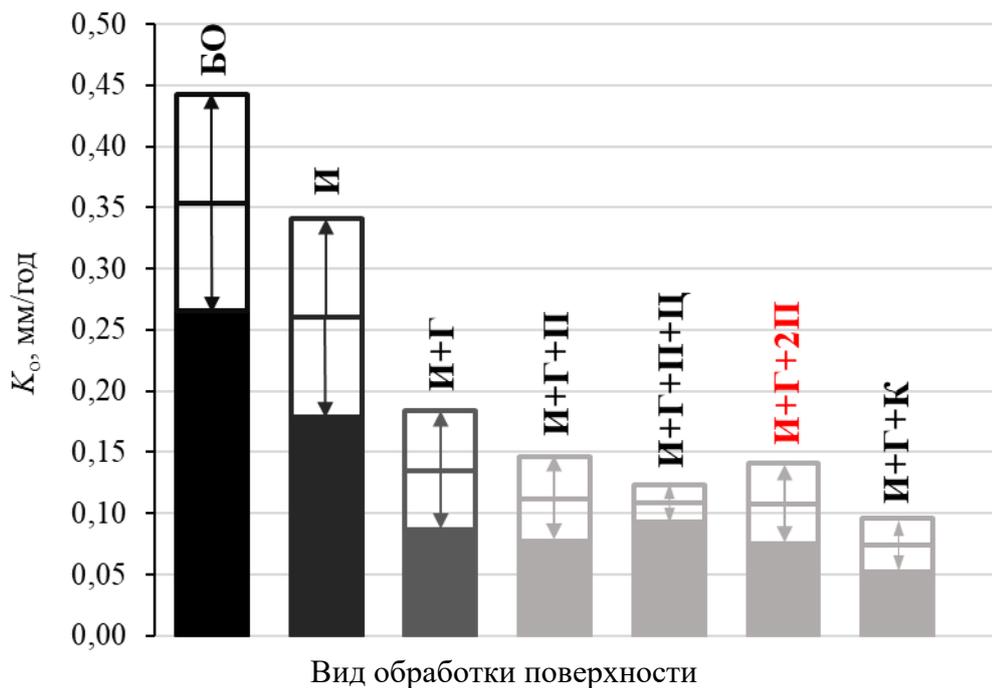


Рисунок 2.12 – Зависимость скорости **общей** коррозии $K_{о}$ стали марки Ст3 от вида обработки её поверхности (**газовая фаза, время испытаний – 3 месяца**): БО – без обработки; И – ингибирование; Г – грунтование; П – 1 слой полиакрилата натрия; 2П – 2 слоя полиакрилата натрия; Ц – царापина; К – краска

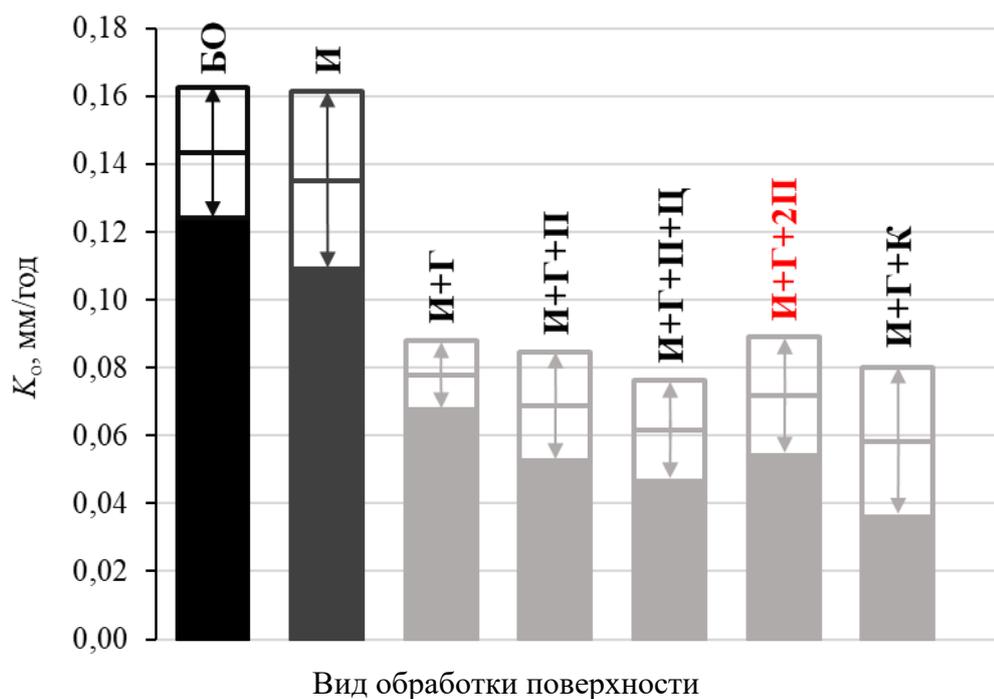


Рисунок 2.13 – Зависимость скорости **общей** коррозии K_0 стали марки Ст3 от вида обработки её поверхности (**газовая фаза, время испытаний – 6 месяцев**): БО – без обработки; И – ингибирование; Г – грунтование; П – 1 слой полиакрилата натрия; 2П – 2 слоя полиакрилата натрия; Ц – царапина; К – краска

Как видно из рисунков 2.8–2.13, по результатам лабораторных исследований низкие коррозионные показатели (убыль массы, скорость равномерной, локальной и общей коррозии) характерны для металла, обработанного только ингибированием или ингибированием с последующим грунтованием. Высокие результаты показывают образцы стали марки Ст3, дополнительно покрытые полиакрилатом натрия. Данные тенденции сохраняются при различном времени проведения коррозионных исследований (3 и 6 месяцев).

Основные коррозионные показатели металла, обработанного по различным вариантам, убывают с ростом времени его экспозиции в коррозионно-активной среде (для шестимесячных испытаний **в 2–3 раза меньше**, чем для трёхмесячных). Это объясняется тем, что постепенно на поверхности металла образуются коррозионные отложения, которые служат дополнительным защитным слоем, что снижает интенсификацию коррозионного процесса.

Локальное нарушение сплошности покрытия (царапина) не оказывает существенного влияния на показатели коррозии при нанесении всех слоёв

композиции покрытия (ингибитор, грунтовка, слой полиакрилата натрия) – ухудшение показателей коррозии не превышает 5–30 %. Это свидетельствует о высокой адгезионной способности многослойного покрытия, каждый слой которого имеет определённую защитную функцию (не происходит интенсификации процесса подслоной коррозии при местном нарушении сплошности покрытия).

Таким образом, проведённые лабораторные исследования подтвердили эффективность предложенной композиции многослойного покрытия – ингибирование, грунтование, нанесение полиакрилата натрия. Для проведения натурных испытаний выбрана композиция покрытия, включающая ингибирование, грунтование, финишное нанесение двух слоёв полиакрилата натрия. Также представляется необходимым проверить работу многослойного лакокрасочного состава при использовании дополнительного слоя, способного увеличить защитную способность покрытия при экспозиции металла в коррозионно-активной среде более длительное время. В качестве способа создания такого слоя предложено использование фосфатирования.

2.5 Выводы по второй главе

1. Разработана методика проведения исследований по определению защитной способности многослойных антикоррозионных покрытий. Предложен химический состав антикоррозионного лакокрасочного покрытия с учётом функционального влияния каждого из его слоёв на эффективность защитного действия всего покрытия. За основу разрабатываемого антикоррозионного состава принята четырёхслойная композиция.

2. Разработан лабораторный стенд для проведения испытаний. Произведена подготовка к проведению исследований:

– подготовлена поверхность образцов к испытаниям;

– подготовлены реактивы и изготовлены растворы для проведения лабораторных исследований (в качестве испытательных сред при проведении лабораторных испытаний использована модель конденсата влаги, состав которого был определён ранее при проведении натуральных исследований на объектах предприятия АО «Самаранефтегаз»).

3. Разработана методика обработки результатов коррозионных испытаний:

– удаление с поверхности образцов продуктов коррозии, включая обезжиривание этиловым спиртом и высушивание на воздухе;

– взвешивание на аналитических весах с точностью взвешивания 10^{-4} г;

– изучение поверхности методом оптической микроскопии (микроскоп НЕОРНОТ-32);

– расчёт показателей коррозионного процесса (убыль массы, скорость равномерной, локальной и общей коррозии). Скорость локальной и общей коррозии определена с использованием метода интервальной оценки (с расчётом доверительного интервала);

– построение зависимостей скорости коррозии от вида обработки;

– расчёт скорости образования пирофорных коррозионных отложений;

– расчёт времени до нарастания на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью слоя пирофоров, способного к самовоспламенению.

4. Проведены лабораторные испытания образцов с различными видами обработки поверхности. Наибольшая эффективность защитного действия соответствует многослойному лакокрасочному покрытию, состоящему из следующих последовательно нанесённых слоёв: ингибированный слой, обеспечивающий защиту металла при нарушении целостности внешних слоёв; слой грунтовки, обеспечивающий высокую адгезию барьерных слоёв к поверхности металла; внешний барьерный слой покрытия на основе полиакрилата натрия.

5. Выявлены закономерности влияния местного нарушения сплошности покрытия (царапина) на коррозионные показатели. Коррозионная стойкость поверхности металла в местах нарушения защитного покрытия оказывается ниже, чем сплошного покрытия, но выше, чем незащищённой поверхности.

ГЛАВА 3 НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

3.1 Проведение натуральных испытаний многослойных антикоррозионных покрытий

Натурные испытания были проведены на нефтяном оборудовании, расположенном на предприятии АО «Самаранефтегаз» (Самарская область) – нефтесборном пункте (НСП) г. Отрадного и приёмо-сдаточном пункте (ПСП) «Серные воды». Для размещения в парогазовом пространстве нефтяного оборудования были изготовлены гирлянды образцов типа «карусель» с кожухом, предохраняющим поверхность образцов от случайного загрязнения нефтью (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Гирлянда образцов для натуральных коррозионных испытаний

Гирлянды образцов были сделаны следующим образом. Через отверстие в верхней части образца была пропущена капроновая нить, в свою очередь, пропущенная через кембриковую трубку длиной 15–20 мм и диаметром 2 мм, плотно прилегающую к краям отверстия. Затем свободные концы капроновой нити были пропущены через кембрик большего диаметра (5 мм) и большей длины (100 мм).

Для крепления образцов использован плоский пластиковый обруч диаметром 70 мм, толщиной стенки 1 мм и высотой 50 мм. Диаметр обруча был выбран таким образом, чтобы он мог свободно пройти через мерный люк резервуара и газосепаратора. На расстоянии 10 мм от нижнего края и на одинаковом расстоянии друг от друга в обруче были просверлены отверстия диаметром 2 мм, через которые пропущены кембриковые трубки среднего диаметра. Конструкция обеспечивала возможность одновременного размещения на гирлянде до 14-ти образцов таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом. Для проведения натуральных испытаний были использованы образцы с такими же геометрическими размерами, что и при лабораторных исследованиях. Материал образцов – сталь марки Ст3.

Выпущенные концы всех капроновых нитей были пропущены через кембриковую трубку диаметром 8 мм и длиной 150 мм. Гирлянда была помещена под кожух, представляющий собой цилиндр из прозрачного полимерного материала диаметром 110 мм с открытой нижней и закрытой верхней частями. В закрытой верхней части кожуха было сделано отверстие, через которое пропущена кембриковая трубка диаметром 10 мм. Длина трубки обеспечивала защиту капроновых нитей от перетирания при креплении гирлянды на нефтяном оборудовании.

На каждой гирлянде размещены образцы с различным видом обработки поверхности. Для проведения натуральных испытаний было подготовлено две гирлянды образцов. Гирлянды были размещены в Самарской области на площадках АО «Самаранефтегаз» (газосепаратор на нефтесборном пункте города Отрадного и РВС с товарной нефтью на приёмо-сдаточном пункте «Серные воды»). Вид обработки поверхности образцов представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Обработка образцов на гирляндах

№ образца	Вид обработки
1–12	1. Фосфатирование (раствор 87 %-ной ортофосфорной кислоты: $V_{р-ра} = 100$ мл, $V_{H_3PO_4} = 30$ мл, $V_{H_2O} = 70$ мл)
	2. Ингибирование (ингибитор – 25 г/л уротропина + этиловый спирт)
	3. Грунтование (акриловый лак Plastic-71 + этиловый спирт в соотношении 3:1)
	4. 2 слоя полиакрилата натрия (акриловый лак Plastic-71)
15–26	1. Ингибирование
	2. Грунтование
	3. 2 слоя полиакрилата натрия
13–14, 27–28	Без обработки

Для проверки эффективности защитного действия всех используемых видов обработки в разных условиях эксплуатации нефтяного оборудования на каждой гирлянде были размещены образцы с поверхностью, подготовленной под нанесение покрытия, но не подвергшейся обработке антикоррозионными составами (по два образца). Схема размещения образцов на одной из гирлянд показана на рисунке 3.2.

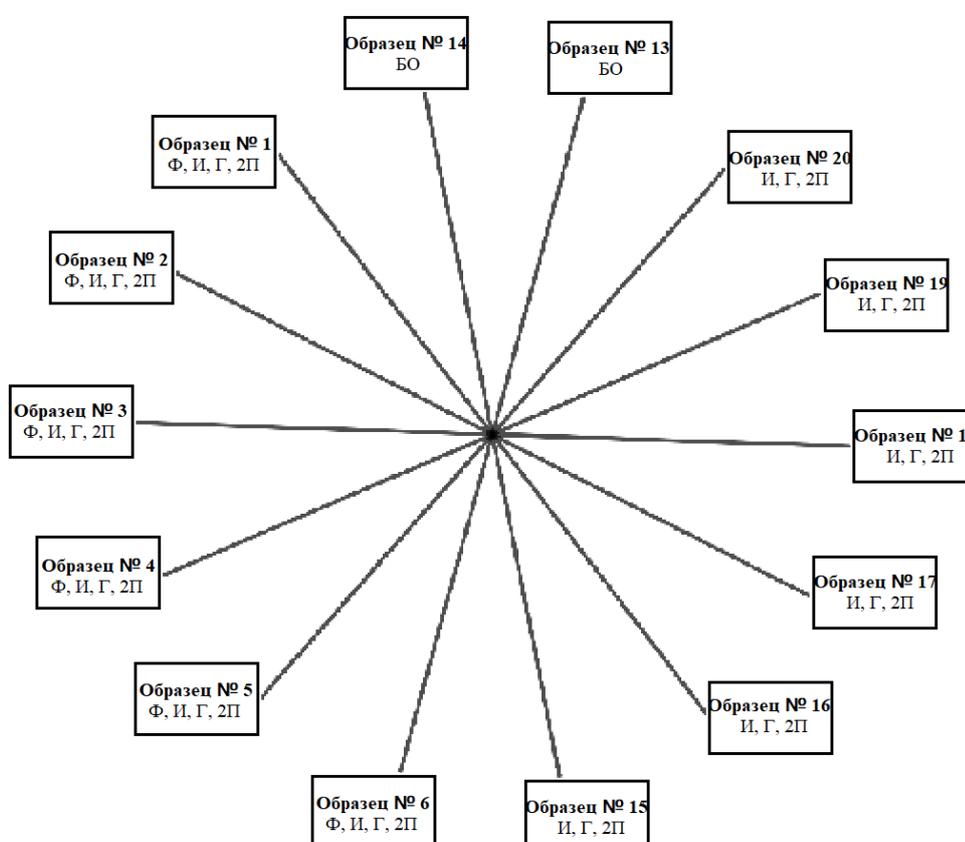


Рисунок 3.2 – Схема размещения образцов на гирлянде, где: БО – без обработки, Ф – фосфатирование, И – ингибирование, Г – грунтование, 2П – 2 слоя полиакрилата натрия

Подготовленные гирлянды были транспортированы к месту проведения натуральных экспериментов в герметичной полиэтиленовой упаковке с целью снижения вероятности развития атмосферной коррозии на поверхности образцов и предотвращения механических повреждений. После доставки к месту проведения испытаний гирлянды были извлечены из упаковки и через мерный люк погружены в парогазовое пространство резервуара с сернистой нефтью (непосредственно под кровлю) и парогазовое пространство газосепаратора.

Для фиксации гирлянды произведено закрепление свободного конца капронового шнура за крепление крышки мерного люка РВС и газосепаратора. Дата размещения образцов в резервуаре ПСП «Серные воды» и в газосепараторе НСП города Отрадного – 30 августа 2022 года.

Место, условия и время проведения натуральных испытаний, тип оборудования приведены в таблице 3.2. В качестве тестируемого антикоррозионного лакокрасочного покрытия использован зарекомендовавший себя в лабораторных исследованиях как наиболее эффективный многокомпонентный состав, включающий, последовательно, ингибированный слой, грунтованный слой, два слоя покрытия на основе полиакрилата натрия. Также на части образцов был сформирован первичный пассивирующий фосфатный слой. Фосфатирование сталей – простой и эффективный метод противокоррозионной защиты, основанный на свойствах солей фосфорной кислоты [80]. Натурные эксперименты позволят оценить эффективность и целесообразность применения процедуры фосфатирования в качестве первичного слоя композитного покрытия для антикоррозионной защиты оборудования с сернистой нефтью.

Натурные испытания проходили в условиях высоких перепадов температур, поскольку охватывали все сезоны года. Хранимый в резервуаре продукт – высокосернистая нефть, что соответствует наиболее агрессивным условиям коррозионной среды в РВС.

Таблица 3.2 – Условия натуральных испытаний

№ обр.	Место проведения испытаний	Материал образца, (обработка)	Условия испытаний	Время испытаний
1	ПСП «Серные воды» (Самарская обл.) – РВС с товарной нефтью	Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)	Естественная газовая фаза, нефть, подтоварная вода; Температура воздуха: –32 – +38 °С [129], Температура в оборудовании: в холодное время года – подача горячей нефти в нижнюю область РВС («горячая струя»); в теплое время года – естественная температура. Давление – атм. Характеристики нефти: – плотность – 903–912 кг/м ³ ; – массовая доля серы – 2,6–4,5 %; – массовая доля сероводорода – до 100 ppm (0,01 %)	6 мес.
2		Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)		6 мес.
3		Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)		9 мес.
4		Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)		9 мес.
5		Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)		12 мес.
6		Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)		12 мес.
13		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		6 мес.
14		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		6 мес.
15		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		9 мес.
16		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		9 мес.
17		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		12 мес.
18		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		12 мес.
25		Сталь Ст3 (БО)		6 мес.
26		Сталь Ст3 (БО)		12 мес.
7	НСП г. Отрадного (Самарская обл.) – газосепаратор	Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)	Температура воздуха: –32 – +38 °С [129], Температура в оборудовании: 49 °С, Давление – атм. Характеристики среды: – содержание сероводорода – 1,1–1,6 %; – скорость движения среды – 0,5 м/с; – режим работы – постоянный	12 мес.
8		Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)		12 мес.
9		Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)		12 мес.
10		Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)		12 мес.
11		Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)		12 мес.
12		Сталь Ст3 (Ф, И, Г, 2П)		12 мес.
19		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		12 мес.
20		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		12 мес.
21		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		12 мес.
22		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		12 мес.
23		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		12 мес.
24		Сталь Ст3 (И, Г, 2П)		12 мес.
27	Сталь Ст3 (БО)	12 мес.		
28	Сталь Ст3 (БО)	12 мес.		

Примечание: БО – без обработки, Ф – фосфатирование, И – ингибирование, Г – грунтование, 2П – 2 слоя полиакрилата натрия

При проведении натуральных испытаний осуществлено периодическое извлечение гирлянд из оборудования (резервуар с сернистой нефтью и газосепаратор) для снятия части образцов (рисунок 3.3). Затем гирлянды с оставшимися образцами вновь были помещены в оборудование для продолжения экспериментов. Периодичность съема образцов определялась необходимым временем их пребывания в коррозионно-активной среде (таблица 3.2).



Рисунок 3.3 – Извлечение гирлянды образцов из резервуара с сернистой нефтью (ПСП «Серные воды», Самарская обл.)

Каждый из изъятых образцов был помещён в отдельный герметично закрывающийся бокс, предварительно взвешенный с точностью 10^{-4} г в лабораторных условиях. В упакованном виде была осуществлена транспортировка образцов в лабораторию для изучения состояния поверхности и расчёта показателей коррозии. Описанный способ транспортировки образцов позволяет полностью исключить возможность изменения состояния их поверхности в течение времени, следующего после завершения испытаний. Таким образом, все результаты по исследованию состояния поверхности металла в лабораторных условиях можно считать надёжными.

3.2 Анализ результатов натуральных испытаний

3.2.1 Натурные испытания на нефтяном резервуаре (приёмо-сдаточный пункт «Серные воды», Самарская область)

Время испытаний составляло 4000–9000 часов (6–12 месяцев). По результатам натуральных испытаний для каждого образца был произведён расчёт параметров коррозии: массовой убыли Δm , скорости равномерной K_p , локальной K_d и общей K_o коррозии (в $\text{мкг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ и $\text{мм}/\text{год}$). При этом скорость локальной и общей коррозии была определена с использованием интервальной оценки (доверительного интервала).

Результаты расчёта массовой убыли Δm и скорости равномерной коррозии K_p для каждого вида обработки металла и времени нахождения в коррозионно-активной среде представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты расчёта убыли массы и скорости равномерной коррозии

№ образца	Обработка	Время испытаний, ч	Убыль массы Δm , мг	K_p	
				$\text{мкг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$	$\text{мм}/\text{год}$
1	Ф+И+Г+2П	4320	115,8	1,031	0,012
2		4320	103,8	0,924	0,010
3		6700	132,4	0,760	0,009
4		6700	127,2	0,730	0,008
5		8760	648,4	2,847	0,032
6		8760	1028,4	4,515	0,050
13	И+Г+2П	4320	1157,6	10,306	0,115
14		4320	1176,1	10,471	0,117
15		6700	1433,7	8,230	0,092
16		6700	1476,0	8,473	0,095
17		8760	2729,9	11,986	0,134
18		8760	2742,2	12,040	0,134
25	БО	4320	4672,6	41,600	0,464
26		8760	12845,9	56,401	0,630

Примечание: БО – без обработки, Ф – фосфатирование, И – ингибирование, Г – грунтование, 2П – 2 слоя полиакрилата натрия

На основании проведённых расчётов были построены зависимости скорости равномерной коррозии K_p от вида обработки и времени пребывания металла в коррозионно-активной среде (рисунок 3.4). Натурным испытаниям подвержено по два образца с одинаковым видом обработки и временем испытания. Поэтому при построении графиков зависимости были использованы средние значения скорости равномерной коррозии.

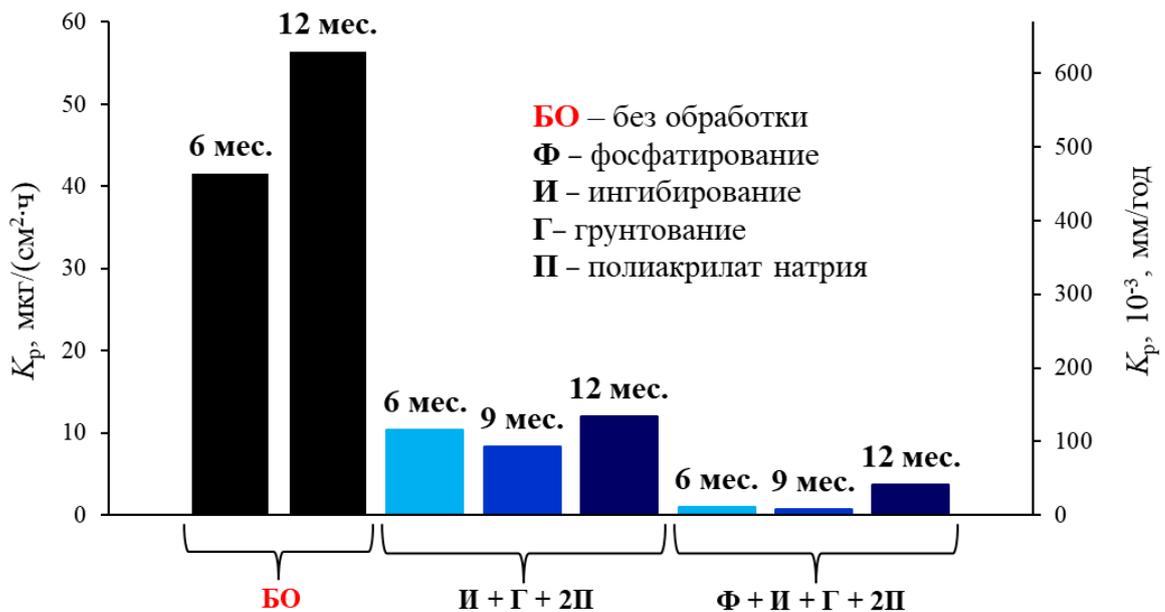


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости **равномерной** коррозии K_p стали марки Ст3 от вида обработки поверхности и времени испытаний

С помощью метода оптической микроскопии были выявлены наиболее глубокие очаги коррозии для каждого образца (10 шт.). Затем по методике, представленной в разделе 2.1.6, был рассчитан доверительный интервал для показателя h_{max} при определении скорости локальной коррозии K_L . Также для нижней и верхней границ доверительного интервала рассчитана скорость общей коррозии K_o для каждого образца, подверженного натурным испытаниям. Результаты расчётов представлены в таблицах 3.4–3.5. На основании полученных данных были построены зависимости скорости локальной K_L и общей K_o коррозии от вида обработки и времени испытаний (рисунки 3.5–3.6).

Таблица 3.4 – Результаты натуральных испытаний (расчёт доверительного интервала для h_{max})

№ образца	Вид обработки	Наиболее глубокие очаги коррозии (10 шт.), мкм	Доверительный интервал для h_{max} , мкм
1	Ф+И+Г+2П	17, 17, 17, 23, 25, 27, 29, 29, 33, 38	(18,8; 33,2)
2		16, 17, 17, 18, 18, 22, 24, 24, 26, 40	(12,8; 27,2)
3		19, 19, 20, 22, 22, 23, 25, 29, 34, 36	(16,5; 28,5)
4		22, 25, 25, 25, 27, 30, 31, 36, 37, 41	(22,2; 34,8)
5		54, 56, 70, 79, 80, 83, 84, 87, 88, 114	(64,4; 98,6)
6		44, 48, 48, 56, 56, 58, 64, 64, 102, 103	(35,8; 78,2)
13	И+Г+2П	50, 50, 51, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 58	(49,8; 55,2)
14		37, 41, 42, 45, 45, 49, 51, 53, 55, 62	(39,5; 54,5)
15		42, 45, 48, 48, 53, 55, 56, 60, 61, 65	(46,5; 61,5)
16		36, 38, 41, 43, 43, 44, 48, 51, 55, 57	(36,5; 50,5)
17		92, 96, 102, 104, 112, 114, 114, 116, 119, 143	(98,7; 127,3)
18		101, 102, 102, 106, 111, 112, 113, 116, 120, 137	(100,6; 122,4)
25	БО	850, 930, 1050, 1100, 1120, 1160, 1160, 1180, 1220, 1270	(1010,5; 1269,5)
26		1650, 1740, 1800, 2150, 2270, 2450, 2450, 2520, 2680, 2720	(1966,8; 2753,2)

Примечание: БО – без обработки, Ф – фосфатирование, И – ингибирование, Г – грунтование, 2П – 2 слоя полиакрилата натрия

Таблица 3.5 – Результаты натуральных испытаний (расчёт скорости локальной и общей коррозии)

№ образца	K_p , мм/год	Время испытаний, ч	K_L , мм/год		K_o , мм/год	
			нижн. граница	верх. граница	нижн. граница	верх. граница
1	0,012	4320	0,038	0,067	0,050	0,079
2	0,010	4320	0,026	0,055	0,036	0,065
3	0,009	6700	0,022	0,037	0,031	0,046
4	0,008	6700	0,029	0,045	0,037	0,053
5	0,032	8760	0,064	0,099	0,096	0,131
6	0,050	8760	0,036	0,078	0,086	0,128
13	0,115	4320	0,101	0,112	0,216	0,227
14	0,117	4320	0,080	0,110	0,197	0,227
15	0,092	6700	0,061	0,080	0,153	0,172
16	0,095	6700	0,048	0,066	0,143	0,161
17	0,134	8760	0,099	0,127	0,233	0,261
18	0,134	8760	0,101	0,122	0,235	0,256
25	0,464	4320	2,049	2,574	2,513	3,038
26	0,630	8760	1,967	2,753	2,597	3,383

Примечание: скорость локальной K_L и общей K_o коррозии для каждого образца рассчитана для нижней и верхней границ доверительного интервала

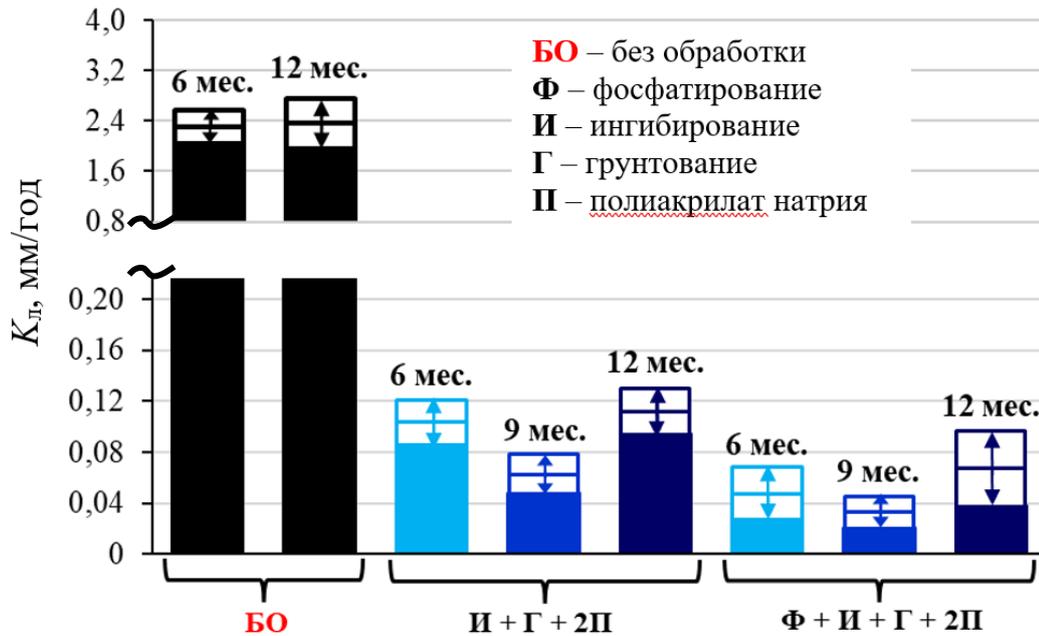


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости локальной коррозии $K_{л}$ стали марки Ст3 от вида обработки поверхности и времени испытаний

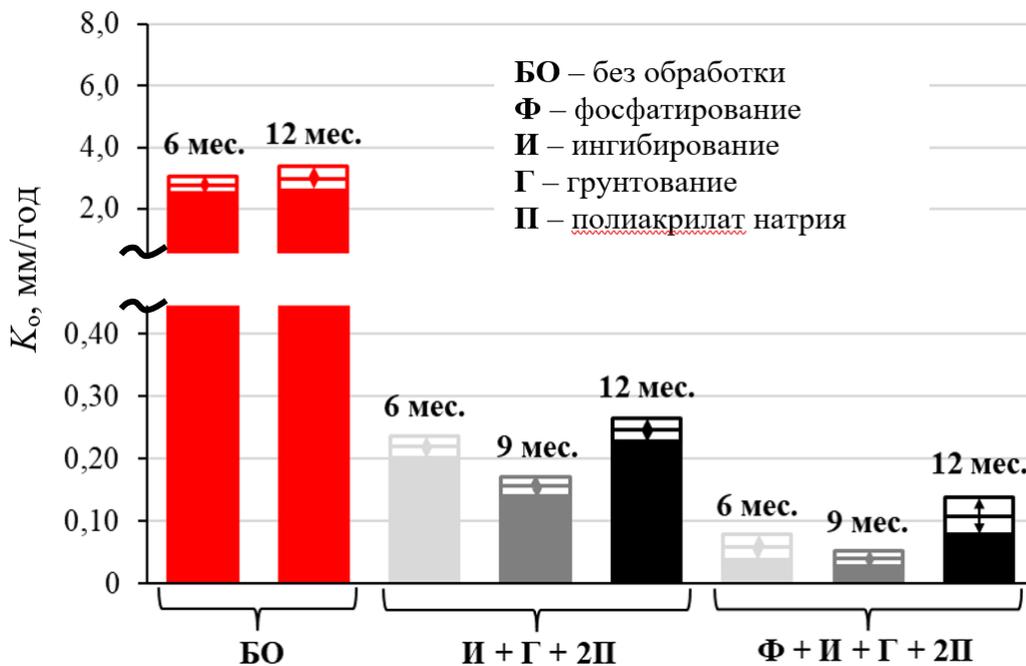


Рисунок 3.6 – Зависимость скорости общей коррозии $K_{о}$ стали марки Ст3 от вида обработки поверхности и времени испытаний

Как видно из представленных выше зависимостей скорости коррозии от вида его обработки для различного времени испытаний, проведение исследований в парогазовом пространстве резервуара с сернистой нефтью подтвердило эффективность разработанного антикоррозионного лакокрасочного покрытия. Основные коррозионные показатели (убыль массы, скорость равномерной,

локальной и общей коррозии) для металла, обработанного ингибированием, грунтованием и двумя слоями полиакрилата натрия, **в 2–3 раза выше**, чем для металла, обработанного теми же видами обработки и дополнительно фосфатированием. При этом данные показатели примерно **в 30 раз выше**, чем для необработанного металла.

3.2.2 Натурные испытания в газосепараторе (город Отрадный, Самарская область)

Натурные испытания образцов, защищённых разработанным покрытием, были проведены в газосепараторе на нефтесборном пункте в городе Отрадном (Самарская область). Оборудование предназначено для высокоэффективной очистки природного и нефтяного газа от различных веществ (жидких углеводородов, влаги, механических примесей и других частиц). Химический состав парогазового пространства газосепаратора также является высокоагрессивной средой, способствующей активному развитию сероводородной коррозии.

Гирлянда образцов была завешена через смотровой люк в верхнюю часть функционирующего газосепаратора. Время испытаний составляло около 9000 часов (12 месяцев). Из-за особенностей режима эксплуатации газосепаратора остановка оборудования данного типа возможна только в определённый период один раз в год. Поэтому изъятие всех образцов произведено в один этап – через 12 месяцев после начала испытаний.

По результатам натурных коррозионных испытаний на газосепараторе для каждого образца был произведён расчёт основных параметров коррозии: массовой убыли Δt , скорости равномерной K_p , локальной K_L и общей K_o коррозии, аналогично натурным испытаниям на РВС с сернистой нефтью (раздел 3.2.1).

Результаты расчётов скорости равномерной коррозии K_p для каждого образца представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты расчёта убыли массы и скорости равномерной коррозии

№ образца	Обработка	Время испытаний, ч	Убыль массы Δm , мг	K_p	
				мкг/(см ² ·ч)	мм/год
7	Ф+И+Г+2П	8760	314,8	1,382	0,015
8		8760	345,1	1,515	0,017
9		8760	286,7	1,259	0,014
10		8760	338,7	1,487	0,017
11		8760	352,3	1,547	0,017
12		8760	545,0	2,393	0,027
19	И+Г+2П	8760	360,3	1,582	0,018
20		8760	244,3	1,073	0,012
21		8760	191,1	0,839	0,009
22		8760	192,9	0,847	0,009
23		8760	199,2	0,875	0,010
24		8760	202,5	0,889	0,010
27	БО	8760	1551,0	6,810	0,076
28		8760	1693,9	7,437	0,083

Примечание: БО – без обработки, Ф – фосфатирование, И – ингибирование, Г – грунтование, 2П – 2 слоя полиакрилата натрия

На основании расчётов построены зависимости скорости равномерной коррозии K_p от вида обработки и времени пребывания металла в коррозионно-активной среде (рисунок 3.7). При построении зависимостей использованы средние значения скорости равномерной коррозии для каждого вида обработки.

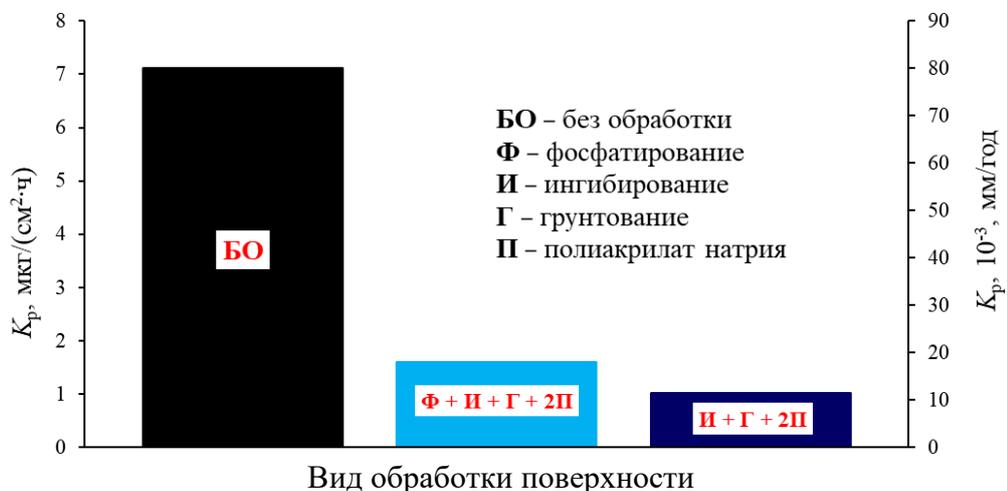


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости **равномерной** коррозии K_p стали марки Ст3 от вида обработки поверхности (время испытаний – **12 месяцев**)

Затем была определена скорость локальной $K_{л}$ и общей $K_{о}$ коррозии для нижней и верхней границ доверительного интервала для каждого вида обработки. Результаты расчётов представлены в таблицах 3.7–3.8.

Таблица 3.7 – Результаты натуральных испытаний (расчёт показателя h_{max})

№ образца	Вид обработки	Наиболее глубокие очаги коррозии (10 шт.), мкм	Доверительный интервал для h_{max} , мкм
7	Ф+И+Г+2П	40, 42, 45, 45, 47, 49, 56, 58, 63, 66	(39,0; 57,0)
8		44, 46, 46, 49, 53, 58, 61, 67, 69, 72	(45,1; 65,9)
9		37, 38, 38, 41, 44, 45, 46, 51, 55, 76	(32,8; 56,2)
10		56, 57, 57, 58, 60, 61, 64, 64, 69, 71	(55,3; 65,7)
11		43, 45, 47, 48, 49, 52, 55, 56, 59, 61	(44,4; 56,6)
12		52, 52, 53, 54, 56, 61, 66, 67, 70, 78	(49,5; 67,5)
19	И+Г+2П	40, 43, 43, 44, 44, 46, 47, 49, 49, 51	(41,6; 48,4)
20		44, 45, 47, 52, 52, 52, 55, 61, 62, 67	(44,4; 59,6)
21		44, 46, 46, 47, 48, 50, 51, 56, 57, 57	(44,1; 53,9)
22		31, 31, 32, 32, 35, 35, 37, 41, 42, 50	(28,9; 41,1)
23		28, 30, 30, 35, 36, 36, 40, 50, 60, 62	(23,6; 48,4)
24		47, 52, 55, 59, 61, 61, 62, 63, 79, 100	(45,8; 76,2)
27	БО	630, 650, 700, 740, 770, 810, 840, 840, 880, 920	(692,7; 887,3)
28		550, 670, 680, 750, 750, 810, 820, 870, 920, 1020	(644,8; 915,2)

Примечание: БО – без обработки, Ф – фосфатирование, И – ингибирование, Г – грунтование, 2П – 2 слоя полиакрилата натрия

Таблица 3.8 – Результаты натуральных испытаний (расчёт скорости локальной и общей коррозии)

№ образца	K_p , мм/год	Время испытаний, ч	$K_{л}$, мм/год		$K_{о}$, мм/год	
			нижн. граница	верх. граница	нижн. граница	верх. граница
7	0,015	8760	0,039	0,057	0,054	0,072
8	0,017	8760	0,045	0,066	0,062	0,083
9	0,014	8760	0,033	0,056	0,047	0,070
10	0,017	8760	0,055	0,066	0,072	0,083
11	0,017	8760	0,044	0,057	0,061	0,074
12	0,027	8760	0,049	0,068	0,076	0,095
19	0,018	8760	0,042	0,048	0,060	0,066
20	0,012	8760	0,044	0,060	0,056	0,072
21	0,009	8760	0,044	0,054	0,053	0,063
22	0,009	8760	0,029	0,041	0,038	0,050
23	0,010	8760	0,024	0,048	0,034	0,058
24	0,010	8760	0,046	0,076	0,056	0,086
27	0,076	8760	0,693	0,887	0,769	0,963
28	0,083	8760	0,645	0,915	0,728	0,998

Примечание: скорость локальной $K_{л}$ и общей $K_{о}$ коррозии для каждого вида обработки рассчитана для нижней и верхней границ доверительного интервала

На основании полученных данных были построены зависимости скорости локальной $K_{л}$ и общей $K_{о}$ коррозии от вида обработки для различного времени испытаний (рисунки 3.8–3.9). При построении зависимостей использованы средние значения скорости локальной и общей коррозии для каждого вида обработки.

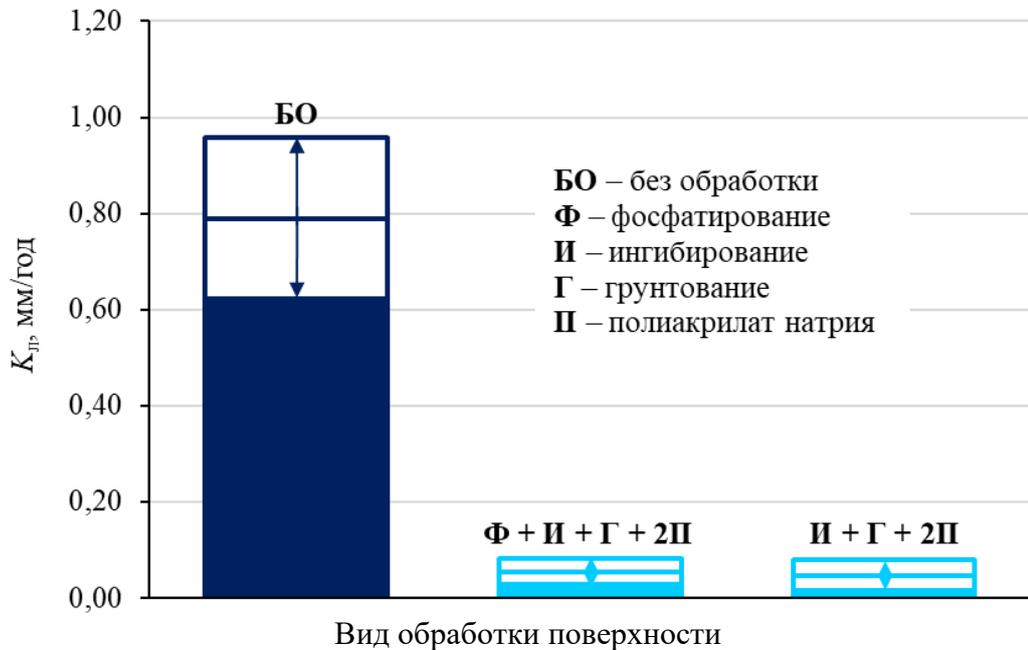


Рисунок 3.8 – Зависимость скорости **локальной** коррозии $K_{л}$ стали марки Ст3 от вида обработки поверхности (время испытаний – **12 месяцев**)

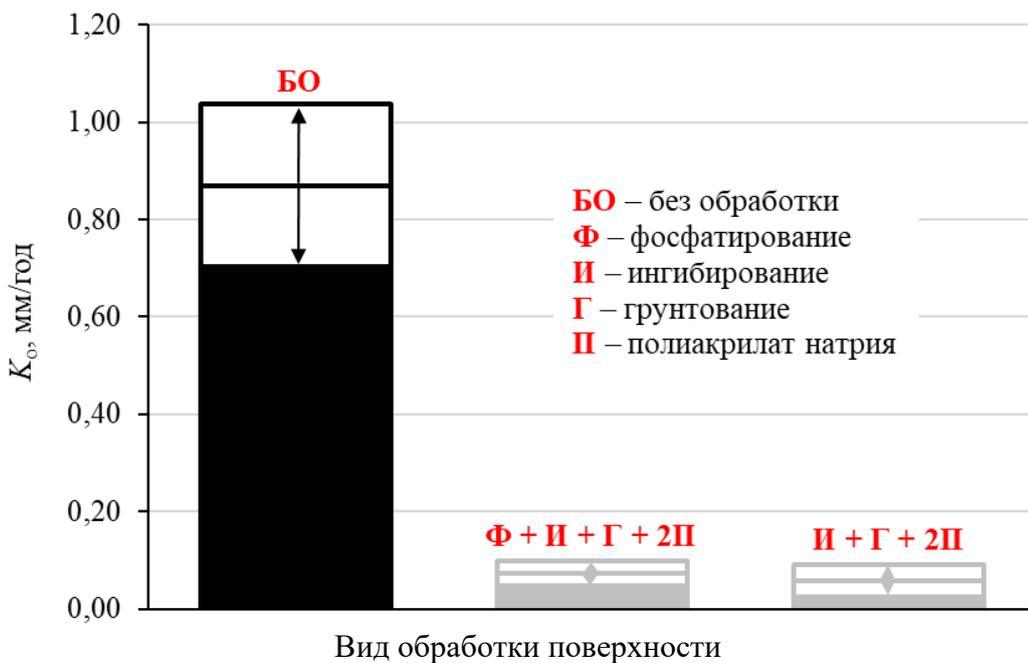


Рисунок 3.9 – Зависимость скорости **общей** коррозии $K_{о}$ стали марки Ст3 от вида обработки поверхности (время испытаний – **12 месяцев**)

Как видно из представленных зависимостей, основные коррозионные показатели для металла, обработанного защитным антикоррозионным покрытием, **в 10 раз ниже**, чем для необработанного металла.

Для рассматриваемых условий натурального эксперимента не наблюдается повышения защитной способности многослойного лакокрасочного покрытия при использовании в качестве одного из его компонентов фосфатной плёнки. Это характерно именно для данного типа натурального испытания (для других условий эксплуатации металла подтверждена эффективность фосфатирования). Поэтому по результатам натуральных испытаний на нефтяном оборудовании рекомендуется использование антикоррозионного лакокрасочного покрытия, нанесённого с применением следующих последовательно производимых операций – фосфатирование, ингибирование, грунтование, нанесение полиакрилата натрия.

3.3 Расчёт времени до появления первых случаев аварийной разгерметизации оборудования, защищённого разработанным покрытием

Согласно нормативным документам, используемым при проектировании и строительстве вертикальных стальных резервуаров объёмом 1000–5000 м³ для хранения нефти и нефтепродуктов [22, 130], толщина кровли и верхних поясов, контактирующих с парогазовой фазой, составляет 3–4 мм.

Исследования показали, что стабилизация коррозионного процесса происходит приблизительно через 8000 часов [41]. Время натуральных коррозионных испытаний в данной работе составляет 8760 часов. Это позволяет сделать прогноз процесса коррозии поверхности нефтяного оборудования.

Используя результаты натуральных испытаний, автором диссертационного исследования был сделан расчёт времени до появления первых сквозных коррозионных поражений для нефтяного оборудования из стали марки Ст3 с различными вариантами защиты от коррозии и образования пиррофорных

отложений. Расчёт произведён для РВС с сернистой нефтью и газосепаратора. Для вычислений использованы средние значения скорости общей коррозии, приведённые в таблицах 3.5, 3.8. Толщина металла – 3 мм. Результаты расчёта представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Расчёт времени до появления первых сквозных коррозионных поражений

Тип оборудования	Вид обработки	K_o , мм/год	Время до появления сквозных поражений, год
РВС с сернистой нефтью	БО	2,883	1,0
	И+Г+2П	0,207	14,5
	Ф+И+Г+2П	0,070	42,9
Газосепаратор	БО	0,865	3,5
	И+Г+2П	0,058	51,7
	Ф+И+Г+2П	0,071	42,2

Примечание: БО – без обработки, Ф – фосфатирование, И – ингибирование, Г – грунтование, 2П – 2 слоя полиакрилата натрия

Таким образом, время до появления первых сквозных поражений на нефтяном оборудовании, поверхность которого обработана разработанной антикоррозионной лакокрасочной композицией, составит более 40 лет. Это время превышает как минимальный срок службы резервуара типа РВС (25 лет), так и срок службы защитного покрытия (не менее 10 лет).

Время до появления первых сквозных поражений для различных вариантов защиты оборудования от коррозии и образования пирофорных отложений рассчитано по результатам натурных испытаний продолжительностью не более 1 года. С течением времени процесс коррозии замедляется. Поэтому данные временные показатели могут быть скорректированы в сторону увеличения.

3.4 Расчёт времени до образования на внутренней поверхности оборудования слоя пирофоров, способного к самовозгоранию

Известно, что способность к самовозгоранию пирофорных отложений, образовавшихся на внутренней поверхности стального оборудования, возникает

при достижении слоем пирофоров толщины около 3 мм [23]. Пирофорные коррозионные отложения на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью представляют собой пористые образования, в состав которых в различных соотношениях входят: пирофорный продукт коррозии – пирит (FeS_2), орторомбическая сера (S_8), коррозионно-активная водная фракция конденсата влаги, содержащая хлорид- и сульфид-ионы, и лёгкие фракции нефти (петролейный эфир, гептан и др.).

При таком составе пирофорные образования будут иметь склонность к саморазогреву. Причём даже при температуре ниже температуры самовоспламенения пирита ($400\text{ }^\circ\text{C}$) может происходить возгорание как других компонентов отложения, так и компонентов парогазовой фазы. В таблице 3.10 представлены характеристики пожароопасности компонентов парогазовой фазы резервуаров и пирофорных отложений [131]. Уже при температуре $223\text{ }^\circ\text{C}$ будет происходить самовоспламенение такого компонента пирофорного отложения, как гептан, а при температуре $220\text{ }^\circ\text{C}$ – серы.

Таблица 3.10 – Характеристики пожароопасности компонентов парогазовой фазы резервуаров и пирофорных отложений

№ п/п	Компоненты парогазовой фазы и пирофорных отложений	Характеристическая температура, $^\circ\text{C}$		Концентрационные пределы распространения пламени (КПР), % (об.)
		$T_{\text{всп}}$	$T_{\text{св}}$	
1	Метан	-188	535	5,3–14,1
2	Этан	-135	515	2,9–15,0
3	пропан	-96	470	2,3–9,4
4	И-бутан	-76	396	1,8–8,4
5	Н-бутан	-69	405	1,8–9,1
6	И-пентан	-49	309	1,4–7,8
7	Н-пентан	-44	286	1,5–7,7
8	Гексан	-23	233	1,2–7,5
9	сероводород	-82,4	245	4,3–46,0
10	гептан	-4	223	1,1–6,7
11	Петролейный эфир	(-58) – (-18)	280	0,7–8,0
12	Сера		220	35 г/м ³ (НКПР)

Примечание: НКПР – нижний концентрационный предел распространения пламени

Пирофорные образования являются высокопористыми с развитой поверхностью – на 1 см³ пирофора приходится около 1,5 м² площади поверхности пор. Вследствие этого при плотности пирита 4,95–5,1 г/см³, плотность пирофорного образования составляет 0,9–1,0 г/см³.

При известной скорости общей коррозии (K_o , мм/год) среднюю скорость образования пирофоров можно оценить по формуле [23]:

$$K_p = K_o \frac{\rho_{ст}}{\rho_{по} \cdot \mu_{Fe}}, \quad (3.1)$$

где $\rho_{ст}$ и $\rho_{по}$ – плотность стали и пирофорных отложений соответственно;

μ_{Fe} – средняя по толщине массовая доля железа в пирофорных отложениях.

Для высокопористых пирофорных отложений можно принять, что $\rho_{по} = 0,9$ г/см³ и $\mu_{Fe} = 0,3$, а плотность резервуарной стали равна плотности железа $\rho_{ст} = 7,8$ г/см³.

Используя формулу 3.1, рассчитана скорость образования пирофорных коррозионных отложений для необработанной поверхности (сталь марки Ст3, чистый металл) и для поверхности, обработанной разработанным лакокрасочным покрытием. Также сделан расчёт времени достижения слоя пирофоров толщины 3 мм (возникнет опасность самовозгорания) для различного типа оборудования. При расчёте использованы средние значения скорости общей коррозии, приведённые в таблицах 3.5, 3.8. Данные расчёта приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Параметры роста пирофорных отложений на поверхности нефтяного оборудования

Тип оборудования	Вид обработки	K_o , мм/год	K_p , мм/год	$\tau_{3\text{ мм}}$, год
РВС с сернистой нефтью	БО	2,883	83,3	0,04
	И+Г+2П	0,207	6,0	0,50
	Ф+И+Г+2П	0,070	2,0	1,50
Газосепаратор	БО	0,865	25,0	0,12
	И+Г+2П	0,058	1,7	1,76
	Ф+И+Г+2П	0,071	2,1	1,43

Примечание: БО – без обработки, Ф – фосфатирование, И – ингибирование, Г – грунтование, 2П – 2 слоя полиакрилата натрия

Время до достижения слоя пирофорных коррозионных отложений толщины 3 мм для оборудования, эксплуатирующегося в коррозионно-активной среде, составит приблизительно 1,5 года. Для необработанного металла этот показатель

значительно меньше (0,5–1,5 месяца). Это говорит о необходимости периодической очистки поверхности оборудования от образовавшихся пирофорных отложений даже при использовании защитного покрытия. Режим эксплуатации оборудования позволяет проводить очистку крупногабаритного оборудования (РВС, газосепаратор) с периодичностью 1 раз/год, что соответствует сроку безопасной эксплуатации оборудования (1,5 года).

3.5 Выводы по третьей главе

1. Проведены натурные испытания образцов стали марки Ст3, защищённых разработанным антикоррозионным лакокрасочным покрытием, на нефтяном оборудовании, расположенном на предприятии АО «Самаранефтегаз» (Самарская область) – нефтесборном пункте в г. Отрадном и приёмо-сдаточном пункте «Серные воды». Время проведения испытаний – 6–12 месяцев.

2. Для размещения образцов в оборудовании подготовлены гирлянды типа «карусель». На каждой гирлянде размещено по 14 образцов с различными видами обработки поверхности: 2 образца – без обработки; поверхность 6-ти образцов была обработана ингибитором, грунтовкой и защищена двумя слоями покрытия на основе полиакрилата натрия; поверхность 6-ти образцов была обработана следующим образом – последовательно процедуры фосфатирования, ингибирования, грунтования и нанесение финишных двух слоёв полиакрилата натрия. Гирлянды с образцами были размещены в парогазовом пространстве оборудования: резервуара с сернистой нефтью и газосепаратора.

3. По результатам натурных испытаний определены основные коррозионные показатели: убыль массы Δm , скорость равномерной K_p , локальной K_L и общей K_o коррозии (в $\text{мкг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ и $\text{мм}/\text{год}$). Построены зависимости скорости коррозии от вида обработки для различного времени экспозиции стали в резервуаре и газосепараторе.

4. Доказана высокая эффективность защитного действия в парогазовом пространстве резервуаров с сернистой нефтью разработанного лакокрасочного антикоррозионного покрытия, полученного методом последовательного нанесения пассивирующего, ингибирующего, грунтовочного и барьерного слоёв.

5. Дополнительное фосфатирование поверхности металла существенно улучшает защитные свойства антикоррозионного покрытия (некоторые показатели коррозионной стойкости примерно в 10 раз выше).

6. Определено время до аварийной разгерметизации РВС с сернистой нефтью и газосепаратора при использовании незащищенного металла (1 год) и при защите разработанным покрытием (43 года).

7. Определено время до возникновения пожароопасной ситуации для РВС с сернистой нефтью и газосепаратора при использовании незащищённого металла (0,5–1,5 месяца) и при защите разработанным покрытием (приблизительно 1,5 года).

8. Показано, что при использовании разработанного покрытия причиной самовозгорания резервуаров с сернистой нефтью в течение 10 лет после ввода РВС в эксплуатацию не может быть разгерметизация, связанная с протеканием коррозионных процессов на внутренней поверхности оборудования.

ГЛАВА 4 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ РЕЗЕРВУАРОВ С СЕРНИСТОЙ НЕФТЬЮ

4.1 Сплошность разработанного покрытия по результатам коррозионно-электрохимических испытаний

Для проверки эффективности различных видов обработки поверхности резервуарной стали автором диссертационного исследования были проведены коррозионно-электрохимические исследования. По результатам проведения данных исследований были построены хроногальванометрические кривые (хроногальванограммы). Для снятия хроногальванометрических кривых в исследовании использован потенциостатический режим (задаваемый параметр – потенциал поляризации электрода, близкий к потенциалу коррозии в условиях эксплуатации резервуаров с сернистой нефтью, регистрируемый параметр – величина тока растворения металла) [132].

Исследование проведено для пяти вариантов обработки поверхности металла: 1) без обработки (чистый металл); 2) ингибирование; 3) ингибирование, грунтование; 4) ингибирование, грунтование, 1 слой полиакрилата натрия; 5) ингибирование, грунтование, 2 слоя полиакрилата натрия.

В качестве рабочих электродов были использованы образцы, подготовленные аналогичным способом, что и для лабораторных и натуральных коррозионных испытаний (материал – сталь марки Ст3, размеры – 50×20×4 мм). На образец был нанесён проверяемый вид слоя покрытия. Площадь рабочей (поляризуемой) поверхности составляла 1 см². Для предотвращения контакта нерабочей поверхности с коррозионно-активной средой данная часть поверхность была изолирована смесью парафина и канифоли (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 – Образец для коррозионно-электрохимических исследований

Рабочий электрод был помещён в электролит, представляющий собой модель конденсата влаги, образующегося на внутренней поверхности резервуара с сернистой нефтью. Методика изготовления электролита приведена в разделе 2.2.4. Для создания коррозионно-электрохимической системы использована трёхэлектродная электрохимическая ячейка с разделёнными пространствами (пространства рабочего электрода, электрода сравнения, вспомогательный электрод).

Для проведения коррозионно-электрохимических испытаний использована лабораторная установка, включающая трёхэлектродную электрохимическую ячейку, потенциостатический комплекс на базе потенциостата ПИ-50.1, вольтметр, и др. (рисунок 4.2). Перед проведением испытаний была осуществлена продувка системы газообразным азотом в течение одного часа, продувка ячейки перед заполнением пространства рабочего электрода рабочим раствором проведена в течение 15 минут [132].

Экспериментально установлено, что оптимальным временем проведения электрохимического испытания является 40 минут. За это время происходит стабилизация тока растворения металла. По результатам испытаний была построена зависимость логарифма плотности тока растворения металла от времени потенциостатической поляризации.

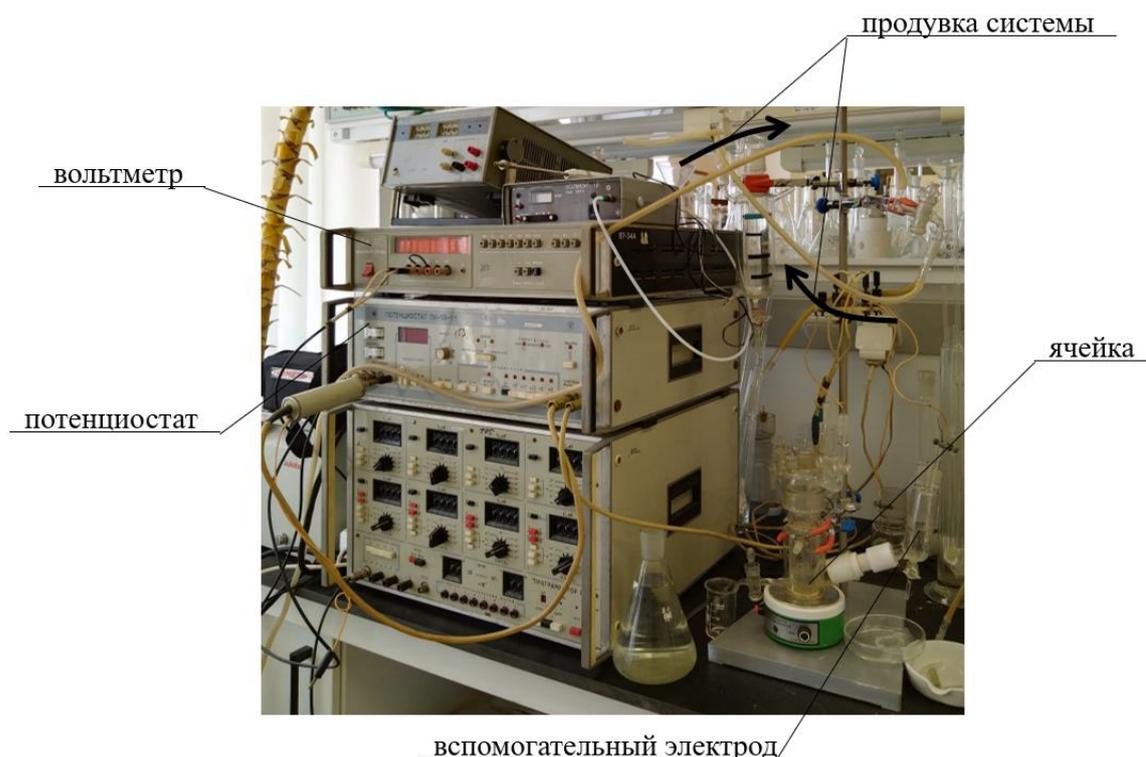


Рисунок 4.2 – Лабораторная установка для коррозионно-электрохимических исследований

Результаты электрохимических испытаний для различных вариантов обработки металла (сталь марки Ст3) представлены в Приложении А: без обработки (чистый образец стали марки Ст3) – Таблица 1; ингибирование (ингибитор – раствор уротропина в этиловом спирте концентрации 25 г/л) – Таблица 2; ингибирование и грунтование (полиакрилат натрия, этиловый спирт в соотношении 3:1) – Таблица 3.

В целях повышения надёжности результатов эксперимента для каждого из исследуемых видов обработки поверхности автором диссертационного исследования проведено не менее, чем по два параллельных испытания. Затем рассчитано среднее арифметическое значение для величины зарегистрированной силы тока, плотности тока и её десятичного логарифма. Результаты электрохимических испытаний представлены в Приложении А: ингибирование, грунтование и 1 слой полиакрилата натрия – Таблица 4; ингибирование, грунтование и 2 слоя полиакрилата натрия – Таблица 5.

На рисунке 4.3 представлены фотографии образцов стали марки Ст3 с различными видами обработки после проведения коррозионно-электрохимических испытаний.

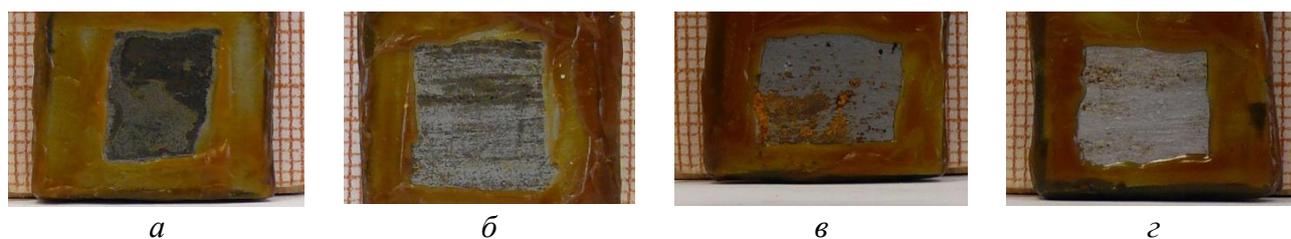


Рисунок 4.3 – Образцы после коррозионно-электрохимических испытаний с видами обработки: *a* – ингибирование; *б* – ингибирование, грунтование; *в* – ингибирование, грунтование, 1 слой полиакрилата натрия; *г* – ингибирование, грунтование, 2 слоя полиакрилата натрия

Визуально наиболее значительное поражение рабочей поверхности характерно для образца, обработанного только ингибированием. Наибольшую эффективность показал вид обработки, включающий ингибирование, грунтование и нанесение двух слоёв полиакрилата натрия.

Для сравнительного анализа полученных результатов результаты электрохимических испытаний представлены в виде таблицы 4.1. Отдельно выделены максимальные значения десятичного логарифма плотности тока для каждого вида обработки металла [132].

Таблица 4.1 – Скорость растворения стали марки Ст3, $\lg J \times 10^{-3}$, (А/см²)

Время, <i>t</i> , мин.	Вид обработки металла				
	БО	И	И + Г	И + Г + П	И + Г + 2П
0	0,230	0,331	0,037	-1,932	-2,384
1	0,419	0,402	0,115	-1,533	-1,673
2	0,446	0,423	0,144	-1,527	-1,612
4	0,466	0,451	0,166	-1,475	-1,602
6	0,477	0,463	0,179	-1,449	-1,601
8	0,481	0,469	0,187	-1,419	-1,591
10	0,484	0,472	0,193	-1,396	-1,593
12	0,486	0,474	0,198	-1,372	-1,590
16	0,487	0,475	0,206	-1,331	-1,595
20	0,488	0,474	0,211	-1,310	-1,594
30	0,486	0,472	0,219	-1,251	-1,664
40	0,484	0,470	0,224	-1,220	-1,680

Примечание: БО – без обработки, И – ингибирование, Г – грунтование, П – полиакрилат натрия

На основе приведённых данных построены хроногальванометрические кривые (рисунок 4.4), отображающие зависимость десятичного логарифма

плотности тока растворения металла, обработанного определённым образом, от времени поляризации [132].

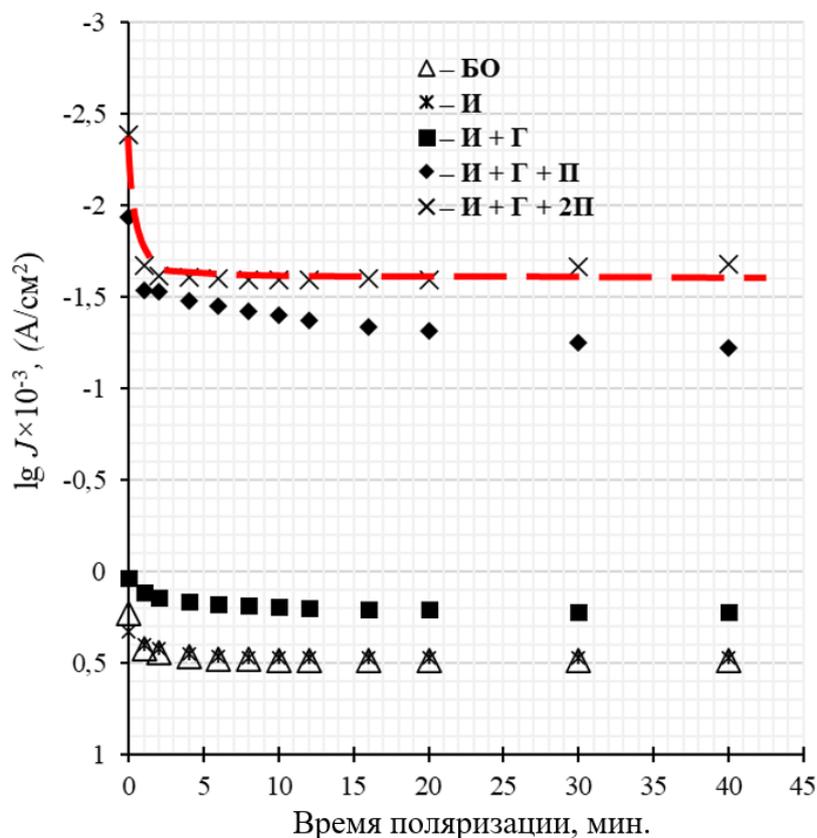


Рисунок 4.4 – Зависимость плотности тока растворения металла J от вида обработки его поверхности: БО – без обработки, И – ингибирование, Г – грунтование, П – полиакрилат натрия, 2П – 2 слоя полиакрилата натрия

Наибольшей эффективностью противокоррозионной защиты обладает обработка, включающая ингибирование, грунтование и нанесение финишных барьерных слоёв (два слоя) полиакрилата натрия (рисунок 4.4, кривая И+Г+2П). При обработке поверхности металла указанным многослойным лакокрасочным покрытием скорость образования пирофорных коррозионных отложений минимальна и составляет, соответственно, 0,07 мм/год.

Таким образом, в результате проведённых коррозионно-электрохимических исследований установлено, что самой высокой защитной способностью обладает вид обработки, включающий ингибирование, грунтование и нанесение двух слоёв полиакрилата натрия.

4.2 Температура воспламенения лакокрасочных покрытий различного химического состава

С целью исследования влияния открытого источника горения на характеристики разрабатываемого антикоррозионного лакокрасочного покрытия, а также поведения данного материала в условиях пожара автором диссертационного исследования была определена температура воспламенения различных лакокрасочных покрытий. Произведён анализ разрабатываемого покрытия и покрытий, применяемых в настоящее время для защиты резервуаров с сернистой нефтью.

Эксперименты были проведены в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 12.1.044-89 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» (далее – ГОСТ). Схема и фотография экспериментальной установки для проведения испытаний представлены на рисунке 4.5.

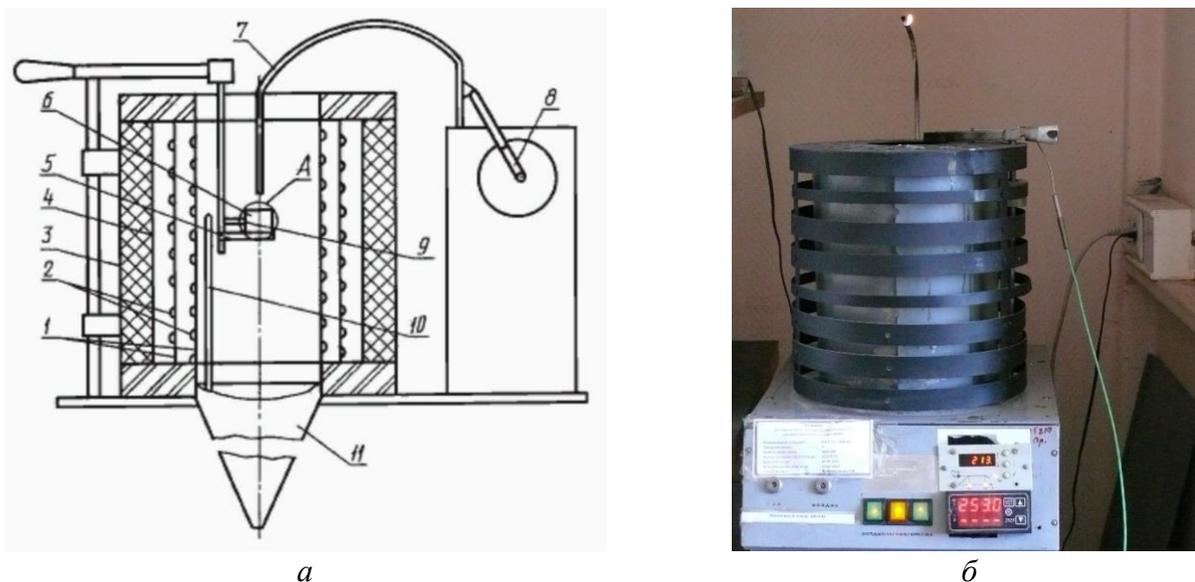


Рисунок 4.5 – Экспериментальная установка: *а* – схема установки:
1 – стеклянные цилиндры, 2 – спиральные электронагреватели,
3 – теплоизоляционный материал, 4 – стальной экран, 5 – держатель
образца, 6 – контейнер, 7 – газовая горелка, 8 – электропривод горелки,
9, 10 – термоэлектрические преобразователи, 11 – ламинатор;
б – фотография установки

Большинство существующих лакокрасочных покрытий изготавливается на эпоксидной основе. В разрабатываемом антикоррозионном покрытии финишный барьерный слой представляет собой состав на акриловой основе. Для осуществления сравнительного анализа было испытано три материала в затвердевшем состоянии: акриловый лак, эпоксидная смола и эпоксидная краска.

Для проведения эксперимента было изготовлено по 10–15 образцов каждого материала. Образцы представляли собой круги диаметром 45 ± 1 мм, масса каждого образца – $3,0 \pm 0,1$ г. Образцы были доведены до полного высыхания и затвердевания. Фотографии образцов каждого вещества представлены на рисунке 4.6.

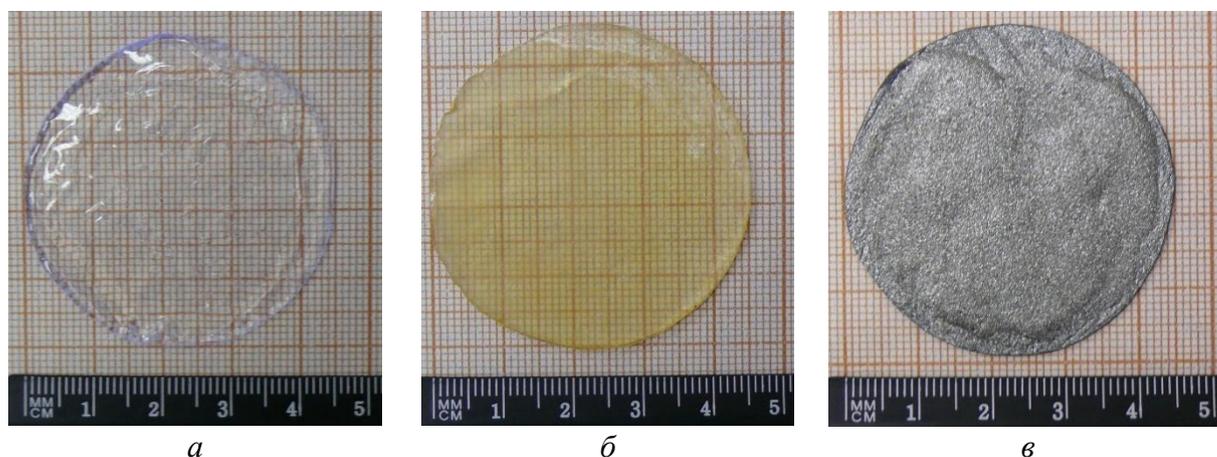


Рисунок 4.6 – Образцы для испытаний: *а* – из акрилового лака; *б* – из эпоксидной смолы; *в* – из эпоксидной краски

Согласно методике, приведённой в ГОСТ, методом последовательных приближений определялась минимальная температура воспламенения для каждого исследуемого вещества. За окончательную температуру воспламенения принята температура, при которой образец вещества воспламенялся и горел более 5 с после удаления газовой горелки 7 (рисунок 4.5), а при температуре на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ меньше воспламенение отсутствовало.

Для установки и регистрации температуры испытания служили два табло на экспериментальной установке (рисунок 4.7). Измерение температуры произведено с помощью термоэлектрических преобразователей 9 и 10 (рисунок 4.5). Одно табло служило для контроля и регулирования температуры печи (с помощью

термоэлектрического преобразователя 10), другое – температуры образца (с помощью термоэлектрического преобразователя 9).

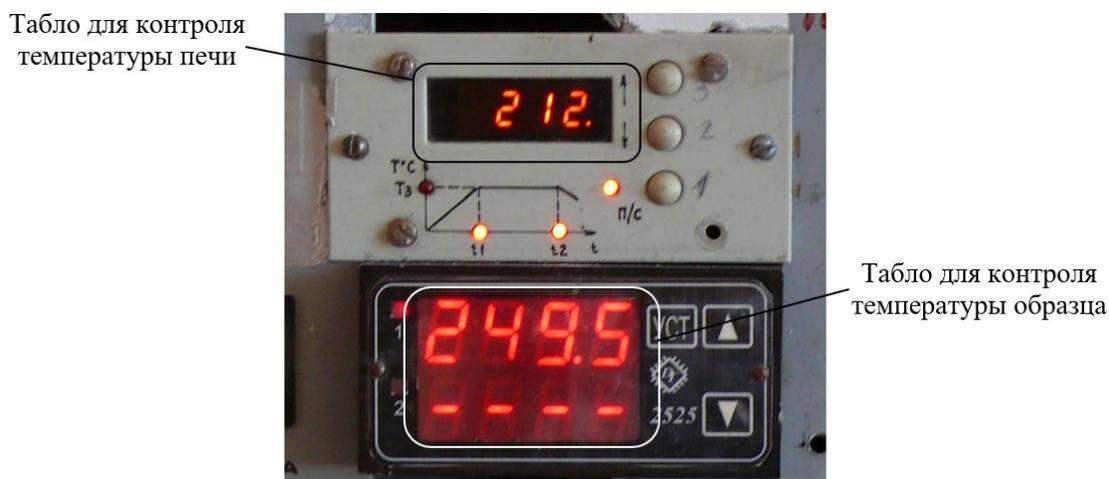


Рисунок 4.7 – Панель с двумя табло для контроля и регистрации температуры

Установочная и фактическая температура несколько различны. При этом была установлена температура печи (с помощью верхнего табло на рисунке 4.7), а за температуру воспламенения принята фактическая температура образца (на нижнем табло на рисунке 4.7).

В таблицах 4.2–4.4 представлены результаты испытаний для каждого тестируемого материала. Красным цветом выделена экспериментально определённая температура воспламенения для каждого материала.

Таблица 4.2 – Определение температуры воспламенения для акрилового лака

№ образца	Масса образца, г	Температура, °C	Воспламенение	Время, мин.
1	2,95	300	+	0:03
2	3,03	250	+	1:14
3	2,99	200	+	1:54
4	3,08	150	–	20:00
5	3,02	180	+	2:30
6	3,00	155	–	20:00
7	2,99	165	+	2:40

Таблица 4.3 – Определение температуры воспламенения для эпоксидной смолы

№ образца	Масса образца, г	Температура, °C	Воспламенение	Время, мин.
1	2,96	310	+	8:05
2	3,04	250	–	20:00
3	3,03	286	–	20:00
4	3,05	295	–	20:00
5	3,06	300	–	20:00

Таблица 4.4 – Определение температуры воспламенения для эпоксидной краски

№ образца	Масса образца, г	Температура, °С	Воспламенение	Время, мин.
1	2,97	265	+	0:50
2	2,95	262	+	1:18
3	2,99	235	+	1:06
4	2,98	225	–	20:00
5	2,92	230	+	1:25
6	3,02	227	+	1:05

Таким образом, установлены температуры воспламенения T_b трёх веществ: акрилового лака (165 °С), эпоксидной краски (227 °С), эпоксидной смолы (310 °С). У акрилового лака самая низкая сопротивляемость периодическому воздействию открытого источника горения. Также в ходе эксперимента произведено отслеживание поведения исследуемых материалов.

Покрyтия на эпоксидной основе имеют толщину 300–500 мкм и при воздействии высоких температур вспучиваются, наблюдается обильное выделение дыма, открытое горение. Толщина разработанного многослойного покpытия при максимальном количестве функциональных слоёв – пассивирующий фосфатный слой, слой ингибированного металла, грунтовочный слой и два финишных барьерных слоя полиакрилата натрия, не превышает 50 мкм. Это позволяет отнести разработанное покpытие к категории термически тонких, поэтому даже при разогреве пирофорных отложений тонкий слой покpытия не будет разогреваться. Тепло будет быстро отводиться холодной стальной подложкой. Кроме того, в условиях нагрева покpытия на акриловой основе вскипают и быстро сходят с поверхности, выделение дыма минимально, открытого горения не наблюдается.

Таким образом, несмотря на относительно низкую сопротивляемость акрилового покpытия воздействию высоких температур, разработанный лакокрасочный материал в условиях пожара будет меньше способствовать распространению пожара на оборудовании с сернистой нефтью, чем покpытия на эпоксидной основе.

4.3 Выводы по четвёртой главе

1. Проведены коррозионно-электрохимические исследования поверхности стали марки Ст3 с пятью видами обработки поверхности: 1) без обработки (чистый металл); 2) ингибирование; 3) ингибирование, грунтование; 4) ингибирование, грунтование, один слой полиакрилата натрия; 5) ингибирование, грунтование, два слоя полиакрилата натрия. Установлено, что самой высокой защитной способностью обладает вид обработки, включающий ингибирование, грунтование и нанесение двух слоёв полиакрилата натрия.

2. Определена температура воспламенения T_v различных лакокрасочных покрытий – разработанного и используемых в настоящее время. Показано, что температура воспламенения указанных материалов составляет: акриловый лак – 165 °С, эпоксидная краска – 227 °С, эпоксидная смола – 310 °С.

3. Установлено, что у акрилового лака самая низкая сопротивляемость периодическому воздействию открытого источника горения.

4. Показано, что вследствие малой толщины разработанного покрытия – не более 50 мкм, вероятность его возгорания при саморазогреве пирофорных коррозионных отложений низка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ пожаров на объектах нефтегазовой отрасли промышленности показал, что их ежегодное количество увеличивается. Одна из причин пожаров – самовозгорание пирофорных коррозионных отложений. Выявлена необходимость разработки более эффективных методов антикоррозионной защиты, в том числе с использованием многослойных лакокрасочных покрытий. Учитывая недостаточный срок службы современных покрытий (2-4 года при требуемом не менее 10 лет), необходима разработка антикоррозионного покрытия с более высокой эффективностью защитного действия.

2. Разработана методика определения эффективности защитного действия многослойных антикоррозионных составов. Выбрана оптимальная композиция лакокрасочного покрытия с учётом влияния состава каждого из его слоёв на эффективность защитного действия: ингибированный слой, обеспечивающий защиту металла при нарушении целостности внешних слоёв; слой грунтовки, обеспечивающий высокую адгезию барьерных слоёв к поверхности металла; внешний барьерный слой покрытия на основе полиакрилата натрия.

3. Проведены лабораторные испытания металла (сталь марки Ст3) с различными видами обработки поверхности. Наибольшая эффективность защитного действия соответствует многослойному лакокрасочному покрытию, состоящему из следующих последовательно нанесённых слоёв: ингибированный слой (раствор уротропина в этиловом спирте), слой грунтовки (раствор полиакрилата натрия в этиловом спирте), внешний барьерный слой покрытия на основе полиакрилата натрия. Основные коррозионные показатели (массовая убыль, скорость равномерной, локальной, и общей коррозии) металла, обработанного данным лакокрасочным покрытием, в 2–3 раза ниже, чем для необработанного металла. Предложено использование в качестве дополнительного слоя покрытия фосфатной плёнки.

4. Проведены натурные испытания образцов стали марки Ст3, защищённых разработанным лакокрасочным покрытием, на нефтяном оборудовании, расположенном на предприятии АО «Самаранефтегаз» (Самарская область) – газосепараторе на нефтесборном пункте в г. Отрадном и резервуаре с сернистой нефтью на приёмо-сдаточном пункте «Серные воды». Время проведения испытаний – 6–12 месяцев. Основные коррозионные показатели для металла, обработанного защитным антикоррозионным покрытием, в 10 раз ниже, чем для необработанного металла.

5. Определено время до возникновения пожароопасной ситуации для РВС с сернистой нефтью и газосепаратора при использовании незащищённого металла (0,5–1,5 месяца) и при защите разработанным покрытием (приблизительно 1,5 года). Время до появления первых сквозных поражений на нефтяном оборудовании, поверхность которого обработана разработанным антикоррозионным лакокрасочным покрытием, составит более 40 лет. Это время превышает как минимальный срок службы резервуара типа РВС (25 лет), так и срок службы защитного покрытия (не менее 10 лет).

6. Определена температура воспламенения разработанного покрытия (на акриловой основе) в сравнении с используемыми в настоящее время лакокрасочными покрытиями (на эпоксидной основе). Температура воспламенения указанных материалов составляет: акриловый лак – 165 °С, эпоксидная краска – 227 °С, эпоксидная смола – 310 °С. Показано, что при использовании разработанного покрытия пожары и взрывы на резервуарах с сернистой нефтью не возможны вследствие разгерметизации, связанной с протеканием коррозионных процессов на внутренней поверхности кровли и верхних поясов РВС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергетическая стратегия Российской Федерации до 2035 года [Электронный ресурс]: распоряжение Правительства Российской Федерации от 9 июня 2020 г. № 1523-р. – Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/node/1026> (дата обращения: 10.03.2021 г.).

2. Функционирование и развитие ТЭК России в 2019 году. Краткие итоги работы топливно-энергетического комплекса России в 2019 году [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/system/download-pdf/18288/120837> (дата обращения: 10.03.2021 г.).

3. Результаты деятельности Минэнерго России и функционирования отраслей ТЭК в 2022 году [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.eprussia.ru/upload/medialibrary/Итоги%202022%20Минэнерго.pdf> (дата обращения: 12.07.2023 г.).

4. Кудинов, В.И. Основы нефтегазопромыслового дела [Текст] / В.И. Кудинов. – Ижевск: Институт компьютерных исследований (ИКИ). – 2011. – 734 с.

5. Лазаренко, Б.С. Нефтебазы и нефтяные терминалы: от современного проектирования до эффективной эксплуатации [Текст] / Б.С. Лазаренко, Е.Н. Макушин // Безопасность труда в промышленности. – 2015. – № 1. – С. 70-75.

6. Рукин, М.В. Пожарная безопасность нефтебаз, резервуарных парков, складов нефти и нефтепродуктов [Электронный ресурс]: статья члена Комитета по безопасности Торгово-промышленной палаты РФ, генерального директора Компании «ЭРВИСТ» Рукина Михаила Валентиновича. – Режим доступа: <http://www.ervist.ru/stati/pozharnaya-bezopasnost-neftebaz-rezervuarnyh-parkov-skladov-nefti-i-nefteproduktov.html> (дата обращения: 10.03.2021 г.).

7. Сафина, И.С. Оценка технического состояния резервуаров вертикальных стальных [Текст] / И.С. Сафина, П.А. Каузова, Д.А. Гушин // ТехНадзор. – 2016. – №3 (112).

8. Быстров, С.А. Причины снижения надежности вертикальных цилиндрических стальных резервуаров для нефти и нефтепродуктов [Текст] / С.А. Быстров, В.В. Щенин, Р.С. Мухин // Промышленная и экологическая безопасность, охрана труда. – 2015. – №5(102) – С. 20.

9. Васильев, Г.Г. Анализ причин аварий вертикальных стальных резервуаров [Текст] / Г.Г. Васильев, А.П. Сальников // «Нефтяное хозяйство». – 2015. – №5 (102). – С. 20.

10. Швырков, С.А. Пожарный риск при квазимгновенном разрушении нефтяного резервуара [Текст]: монография / С.А. Швырков. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2015. – 289 с.

11. Васильев, Г.Г. Оценка долговечности уторных узлов вертикальных цилиндрических резервуаров в процессе эксплуатации [Текст] / Г.Г. Васильев, А.А. Катанов, Е.Е. Семин // Безопасность и эксплуатационная надежность. – 2012. – № 4. – С 36-41.

12. Рашоян, И.И. Анализ пожарного риска на объектах нефтегазового и химического комплексов [Текст] // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – Т. 9. – № 3. – С. 353-357.

13. Закирова, З.А. Снижение вероятности развития аварийных ситуаций, связанных с коррозионным износом нефтегазового оборудования [Текст] / З.А. Закирова, Я.А. Палладина // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – № 1 (117). – С. 126-136.

14. Дупляков, Г.С. Проблемы обеспечения пожарной безопасности складов нефти и нефтепродуктов [Текст] / Г.С. Дупляков, М.В. Елфимова // Техносферная безопасность. – 2019. – № 3 (24). – С. 50-62.

15. Ежегодные отчёты о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.gosnadzor.ru/public/annual_reports/ (дата обращения: 10.03.2021 г.).

16. Храмцова, Л.А. Предупреждение возгорания пирофорных отложений в стальных резервуарах [Текст] / Л.А. Храмцова, М.А. Леонтьева, Ю.А. Байдюк,

Э.С. Насырова, Р.Г. Ахтямов // Бюллетень результатов научных исследований. – 2019. – № 1. – С. 48-58.

17. Пожар нефтяного резервуара на Гремихинском месторождении нефти ОАО «Удмуртнефть» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ria.ru/trend/angarsk_fire_03072012/#ixzz49mgTUT00 (дата обращения: 10.03.2021 г.).

18. Масловский, Е.А. Возможные причины развития пожара на объектах нефтяной и газовой отрасли [Текст] / Е.А. Масловский, Г.И. Сметанкина, О.В. Дорохова // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. – 2018. – № 9. – С. 573-575.

19. Грученкова, А.А. Анализ причин разрушения цилиндрических стальных резервуаров для хранения нефти [Текст] / А.А. Грученкова, А.А. Тарасенко // Материалы Международной научно-технической конференции «Транспорт и хранение углеводородного сырья». под. общ. ред. С. Ю. Подорожникова. – Тюмень, 2019. – С. 177-180.

20. РД 413160-02-01297858-03. Правила антикоррозионной защиты резервуаров товарной нефти и динамического и технологического отстоя нефти [Электронный ресурс]: руководящий документ утвержден ОАО "Тюменская нефтяная компания" 01.01.2003 // Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/471806200> (дата обращения: 10.03.2021 г.).

21. Никитас, Ю.В. Антикоррозионная защита резервуаров и оборудования [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://edufire37.ru/files/2018-2019/Сборник%202019.pdf> (дата обращения: 09.06.2019).

22. ГОСТ 31385-2016. Резервуары вертикальные цилиндрические стальные для нефти и нефтепродуктов. Общие технические условия [Электронный ресурс]: межгосударственный стандарт (введ. в действ. Приказом Росстандарта от 31.08.2016 г. № 982-ст) // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2019. – Доступ из локальной сети б-ки Академии ГПС МЧС России.

23. Бейлин, Ю.А. Коррозионные пирофорные отложения как промоторы самовозгорания резервуаров с сернистой нефтью [Текст] / Ю.А. Бейлин,

Л.А. Нисельсон, И.Р. Бегишев, Л.И. Филимонов, Б.А. Шишканов, И.И. Ащеулова, А.Н. Подобаев, И.И. Реформатская // Защита металлов. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 290-295.

24. Реформатская, И.И. Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей [Текст] / И.И. Реформатская, И.Г. Родионова, А.Н. Подобаев, Ю.А. Бейлин, Л.А. Нисельсон, И.Р. Бегишев // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 5. – С. 498-504.

25. Реформатская, И.И. Роль неметаллических включений в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей [Текст] / И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, И.Г. Родионова, Ю.А. Бейлин, Л.А. Нисельсон, И.Р. Бегишев // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 10. – С. 8-10.

26. Реформатская, И.И. Роль микроструктуры углеродистых и низколегированных сталей в процессе их локальной коррозии [Текст] / И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, И.Г. Родионова, Ю.А. Бейлин, Л.А. Нисельсон, И.Р. Бегишев // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 3. – С. 13-17.

27. Шишканов, Б.А. Роль состава парогазового пространства емкостей с сернистой нефтью в процессе роста пирофорных отложений [Текст] / Б.А. Шишканов, Н.А. Заседателева, И.Р. Бегишев, И.И. Ащеулова, И.И. Реформатская // Материалы 16-ой научно-технической конференции: Системы безопасности – М: Академия ГПС МЧС России, 2007. – С. 157-160.

28. Шишканов, Б.А. Определяющая роль состава газового пространства нефтяных резервуаров в процессе коррозии и роста пирофорных отложений [Текст] / Б.А. Шишканов, И.Р. Бегишев, И.И. Ащеулова, А.Н. Подобаев, И.И. Реформатская // Материалы Всероссийской конференции: «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» – 2009. – С. 172.

29. Реформатская, И.И. Влияние содержания кислорода в газовом пространстве резервуара с сернистой нефтью на скорость образования и химический состав пирофорных отложений [Текст] / И.И. Реформатская,

А.Н. Подобаев, И.И. Ащеулова, И.Р. Бегишев, Н.А. Заседателева, Б.А. Шишканов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2014. – № 7. – С. 45-50.

30. Шишканов, Б.А. Кинетические закономерности коррозионных процессов на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью [Текст] / Б.А. Шишканов, И.Р. Бегишев, И.И. Реформатская // Материалы 15-ой научно-технической конференции: Системы безопасности – М: Академия ГПС МЧС России, 2006. – С.178-180.

31. Шишканов, Б.А. Коррозия и противокоррозионная защита внутренней поверхности нефтяных резервуаров [Текст] / Б.А. Шишканов, И.Р. Бегишев, И.И. Ащеулова, И.И. Реформатская // Материалы Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием), посвященной 90-летию Карповского института. – 2008. – С. 177-178.

32. Бегишев, И.Р. Коррозия внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью и пирофорные свойства образующихся отложений [Текст] / И.Р. Бегишев, И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, И.И. Ащеулова // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25. – № 1. – С. 44-50.

33. Заседателева, Н.А. Образование пожароопасных пирофорных отложений при коррозии стали в сероводородной газовой среде [Текст] / Н.А. Заседателева, И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, И.Р. Бегишев // Материалы 14-ой научно-технической конференции: Системы безопасности – М: Академия ГПС МЧС России, 2005. – С. 194-196.

34. Андросов, А.С. Влияние состава атмосферы на самовозгорание пирофорных отложений, образовавшихся в резервуарах с сернистой нефтью [Текст] / А.С. Андросов, И.Р. Бегишев, А.К. Беликов, П.В. Комраков // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – Т. 23. – № 11. – С. 61-66.

35. Реформатская, И.И. Защита внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью путём снижения скорости деполяризующей реакции [Текст] / И.И. Реформатская, Б.А. Шишканов, И.Р. Бегишев, И.И. Ащеулова, А.Н. Подобаев // Физико-химическая механика материалов. – 2008. – Специальный выпуск № 7.

36. Reformatskaya, I.I. Effect of oxygen content in a tank gas space with sulfurous oil on the rate of pyrophoric deposit formation and chemical composition [Text] / I.I. Reformatskaya, A.N. Podobaeв, I.I. Ashcheulova, I.R. Begishev, N.A. Zasedateleva, B.A. Shishkanov // Chemical and Petroleum Engineering. – 2014. – V. 50. – № 7-8. – Pp. 475-479.

37. Крикунов, А.А. Об обеспечении пожарной и экологической безопасности резервуарных парков с сернистой нефтью [Текст] / А.А. Крикунов, А.Б. Ленский, И.Р. Бегишев, А.С. Андросов, И.И. Реформатская, Б.А. Шишканов // Технические газы. – 2012. – № 1. – С. 62-67.

38. Реформатская, И.И. Противокоррозионная защита внутренней поверхности резервуаров [Текст] / И.И. Реформатская, Б.А. Шишканов, И.Р. Бегишев // Материалы научно-практической конференции «Современные методы и технологии защиты от коррозии». – 2008. – С. 12-13.

39. Нисельсон, Л.Н. Проблема самовозгорания пирофорных отложений в резервуарах с сернистой нефтью. Пути её решения [Текст] / Л.Н. Нисельсон, И.Р. Бегишев, Б.А. Шишканов, А.К. Раптанов, И.И. Ащеулова, А.Н. Подобаев, И.И. Реформатская // Практика противокоррозионной защиты. – 2008. – № 4 (50). – С. 8-18.

40. Шишканов, Б.А. Защита внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью полимерными и лакокрасочными покрытиями [Текст] / Б.А. Шишканов, И.И. Ащеулова, И.И. Реформатская, И.Р. Бегишев // Материалы Всероссийской конференции «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», посвященной 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина. – 2010. – Т. 1. – 347 с.

41. Реформатская, И.И. Азотная защита как противокоррозионное и противопожарное мероприятие при эксплуатации резервуаров с сернистой нефтью [Текст] / И.И. Реформатская, И.Р. Бегишев, И.И. Ащеулова, А.Н. Подобаев // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2020. – № 7. – С. 29-32.

42. Заседателева, Н.А. Коррозия и образование серосодержащих пирофорных продуктов в нефтяных резервуарах с азотной подушкой [Текст] / Н.А. Заседателева, Б.А. Шишканов, И.И. Ащеулова, И.И. Реформатская, И.Р. Бегишев // Материалы

15-ой научно-технической конференции: Системы безопасности – М: Академия ГПС МЧС России, 2006. – С. 151-153.

43. Бегишев, И.Р. Влияние состава газовой среды в резервуарах с сернистой нефтью на скорость коррозии и образование пиррофорных отложений / И.Р. Бегишев, Б.А. Шишканов, А.Н. Подобаев, И.И. Ащеулова, И.И. Реформатская // Материалы 17-ой научно-технической конференции: Системы безопасности – М: Академия ГПС МЧС России, 2008. – С. 179-182.

44. Пат. 2253698 Российская Федерация, МПК E04H 7/04. Способ предотвращения образования пиррофорных отложений из серосодержащих нефтепродуктов [Текст] // Нисельсон Л.А., Бейлин Ю.А., Бегишев И.И., Филимонов Л.И., Андросов А.С., Реформатская И.И., Ленский А.Б., Раптанов А.К.; опубл. 10.06.2005, Бюл. № 16. – 7 с.

45. Реформатская, И.И. Противокоррозионная защита внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью как способ предотвращения их самовозгорания [Текст] / И.И. Реформатская, И.Р. Бегишев, И.И. Ащеулова // Материалы международной конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича. – 2019. – С. 84-88.

46. Пашкевич, К.Л. Опыт применения «азотной подушки» при эксплуатации резервуарного парка с высокосернистой нефтью [Текст] / К.Л. Пашкевич, Б.А. Шишканов, А.А. Крикунов, А.Б. Ленский, И.Р. Бегишев, И.И. Реформатская // Инженерная практика. – 2019. – № 10. – С. 66-70.

47. Сырбу, С.А. Скорость коррозии стали марки "Сталь 3" в паровоздушной среде прямогонного бензина при различных концентрациях сероводорода / С.А. Сырбу, А.Г. Азовцев // Современные проблемы гражданской защиты. – 2020. – № 3(36). – С. 110-114.

48. Азовцев, А.Г. О риске самовозгорания пиррофорных отложений в резервуарах вертикальных стальных с сернистой нефтью и нефтепродуктами / А.Г. Азовцев, А.Х. Салихова, С.А. Сырбу // Пожарная и аварийная безопасность. – 2017. – № 4(7). – С. 6-16.

49. Митрофанов, А.С. Проблемные вопросы защиты оборудования для хранения нефтепродуктов от образования пирофорных отложений / А.С. Митрофанов, С.А. Сырбу // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: Сборник материалов V Международной научно-практической конференции, Иваново, 14 октября 2021 года. – 2021. – С. 331-336.

50. Назаров, В.П. Методы и способы снижения пожаровзрывоопасности процессов дегазации нефтяных резервуаров [Текст] // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2019. – № 1. – С. 19-24.

51. Назаров, В.П. Обоснование целесообразности повышения уровня пожаровзрывобезопасности при подготовке резервуаров к ремонтным огневым работам [Текст] / В.П. Назаров, Д.А. Степаненко, Д.А. Степаненко // Технологии техносферной безопасности. – 2020. – № 3(89). – С. 75-85.

52. Назаров, В.П. Разработка экспериментальной установки по изучению процессов флегматизации инертными газами резервуаров для нефти и нефтепродуктов [Текст] / В.П. Назаров, П.И. Зыков, А.А. Корнилов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2009. – № 4. – С. 55-60.

53. Петров, А.П. Исследование опасности самовозгорания пирофорных отложений в резервуарах с нефтью [Текст] / А.П. Петров, В.Г. Иванов, Г.Ю. Глухов // Технологии техносферной безопасности. – № 3. – 2009. – С. 1-4.

54. Петров, А.П. Пожарная безопасность газоуравнительных систем резервуаров с сернистой нефтью [Текст] / А.П. Петров, С.А. Швырков, В.И. Юрьев // Технологии техносферной безопасности. – № 6. – 2013. – С. 1-5.

55. Дупляков, Г.С. Анализ и обобщение статистических данных по опасным техногенным явлениям на объектах нефтяной промышленности РФ [Текст] / Г.С. Дупляков, А.С. Горбунов, М.В. Елфимова, И.В. Надежкин // Научно-аналитический журнал: «Сибирский пожарно-спасательный вестник». – 2019. – № 3 (14). – С. 7-12.

56. Мальцев, А.В. Пожары на нефтеперерабатывающих заводах и анализ их последствий [Текст] / А.В. Мальцев, А.В. Кочегаров, Д.В. Зубков // Вестник

Воронежского института ГПС МЧС России (Современные проблемы гражданской защиты). – 2017. – № 4 (25). – С. 128-132.

57. Бакиров, И.К. Анализ статистической информации в области пожарной безопасности нефтегазовой отрасли [Текст] / И.К. Бакиров, А.А. Фазлиахметова, А.В. Нигматуллина // Нефтегазовое дело. – 2016. – Т. 15. – № 2. – С. 194-198.

58. Королев, Д.С. К вопросу обеспечения пожарной безопасности в нефтегазовой отрасли [Текст] / Д.С. Королев, А.В. Калач // Техносферная безопасность. – 2018. – № 4 (21). – С. 3-9.

59. Костин, Д.М. Соотношение опасных условий и опасных действий персонала как причина возникновения пожаров на складах нефтепродуктов [Текст] / Д.М. Костин, Б.В. Севастьянов, Р.О. Шадрин // Вестник ИЖГТУ имени М.Т. Калашникова. – 2018. – Т. 21. – № 2. – С. 180-184.

60. Hughes, R.I. Is pyrophoric iron sulfide a possible source of ignition? / R.I. Hughes, T.D. Morgan, R.W. Wilson // Nature. – 1974. – № 248. – 670 p.

61. Kong D. Study of the influence of crude oil on the spontaneous combustion risk of sulfurized rust in crude oil tanks / D. Kong, R. Peng, X. Sun, [et al.] // Fuel. – 2019. – № 255. – P. 1-8. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115816>.

62. Li, P. Study on the effect of water on the formation and pyrophoricity of ferrous sulfide / P. Li, S. Wang, Z. Zhang, S. Zhao // Petroleum Science and Technology. – 2011. – № 29. – P. 1922-1931. DOI: 10.1080/10916460903585949.

63. Liu, B. Pyrophoric tendency of hydrogen sulfide corrosion product in oil tanks under aerobic condition / B. Liu, F. Zhang, P. Li, L. Shang [et al.] // Res Chem Intermed. – 2015. – № 41. – P. 11–17. URL: DOI: 10.1007/s11164-013-1163-7.

64. Meyer F.H. Corrosion Products of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Environments / F.H. Meyer et al. // Corrosion. – 1958. – № 14. – P. 69-76.

65. Smith, L. Corrosion mechanisms and material performance in environments containing hydrogen sulfide and elemental sulfur / L. Smith, B. Craig // SACNUC Workshop, Brussels. – 2008. – P. 1-21.

66. Walker, R. The formation of pyrophoric iron sulphide from rust / R. Walker, A.D. Steele, T.D.B. Morgan // *Surface and Coatings Technology*. – 1987. – № 31. – P. 183-197. DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(87\)90071-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(87)90071-5).

67. Wei P. Evaluation of spontaneous combustion tendency of sulfide ore heap based on nonlinear parameters / P. Wei, W. Chao, L. Zijun, W. Zhiwei, Y. Yueping // *Journal of Central South University*, 2017. – №10(24). – P. 2431–2437. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11771-017-3654-y>.

68. Головин, В.А. Концепция композиционных полимерных покрытий для нефтегазовых сред [Текст] / В.А. Головин, А.Б. Ильин, В.А. Щелков [и др.] // *Коррозия: материалы, защита*. – 2015. – № 1. – С. 14-22.

69. Головин, В.А. Композитные полимерные защитные покрытия для агрессивных сред [Текст] // *Коррозия: материалы, защита*. – 2011. – № 2. – С. 1-11.

70. Golovin, V.A. Composite protective coatings. Resistance to acid penetration of coatings based on epoxy resins [Text] / V.A. Golovin, A.B. Ilin // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2020. – Vol. 9. – No. 4. – P. 1530-1549.

71. Golovin, V.A. Diffusion of highly corrosive media (HCM) into protective polymer coating materials [Text] / V.A. Golovin, A.B. Ilin // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2020. – Vol. 9. – No. 4. – P. 1329-1366.

72. Golovin, V.A. Evolution of EIS properties of composite polymer protective coatings in corrosive media [Text] / V.A. Golovin, S.A. Dobriyan // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2021. – Vol. 10. – No. 4. – P. 1493-1515.

73. Golovin, V.A. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of composite polymer coatings on metal substrates [Text] / V.A. Golovin, S.A. Dobriyan, V.E. Kasatkin // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2018. – Vol. 7. – No. 4. – P. 697-709.

74. Петрилин, Д.А. Мониторинг коррозионного состояния нефтяных резервуаров как метод повышения пожаровзрывобезопасности при их эксплуатации [Текст] / Д.А. Петрилин, И.И. Реформатская // *Материалы международной научно-технической конференции «Системы безопасности-2020»*. – 2020. – № 29. – С. 151-154.

75. Петрилин, Д.А. Предотвращение коррозии нефтяных резервуаров как превентивная мера повышения их пожаробезопасности [Текст] / Д.А. Петрилин, И.И. Реформатская // Проблемы техносферной безопасности: материалы международной научно-практической конференции молодых учёных и специалистов. – 2021. – № 10. – С. 70-74.

76. Реформатская, И.И. Взаимосвязь противопожарной и противокоррозионной защиты нефтяных резервуаров [Текст] / И.И. Реформатская, Д.А. Петрилин // Гражданская оборона на страже мира и безопасности: материалы V Международной научно-практической конференции, посвящённой Всемирному дню гражданской обороны. – 2021. – Ч. II. – С. 207-210.

77. Петрилин, Д.А. Обеспечение пожаровзрывобезопасности резервуаров с сернистой нефтью путём защиты их внутренней поверхности от образования коррозии [Текст] / Д.А. Петрилин, И.И. Реформатская // Материалы международной научно-технической конференции «Системы безопасности-2021». – 2021. – № 30. – С. 168-171.

78. Петрилин, Д.А. Пожарная безопасность вертикальных стальных резервуарах с сернистой нефтью [Текст] / Д.А. Петрилин, И.И. Реформатская // Проблемы техносферной безопасности: материалы международной научно-практической конференции молодых учёных и специалистов. – 2022. – № 11. – С. 86-90.

79. Петрилин, Д.А., Анतिकоррозионная защита резервуаров с сернистой нефтью как мера профилактики пожаров [Текст] / Д.А. Петрилин, И.И. Реформатская // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности, предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций». – 2022. – С. 132-136.

80. Петрилин, Д.А. Фосфатирование как способ защиты оборудования от коррозии и образования пирофорных отложений [Текст] / Д.А. Петрилин, И.И. Реформатская, И.И. Ащеулова // Проблемы техносферной безопасности: материалы международной научно-практической конференции молодых учёных и специалистов. – 2023. – № 12. – С. 26-31.

81. Петрилин, Д.А. Влияние различных видов обработки на скорость равномерной и локальной коррозии для стали Ст3 [Текст] / Д.А. Петрилин, И.И. Реформатская, И.И. Ащеулова // Успехи в химии и химической технологии: сборник материалов II международной научно-практической конференции «Обработка поверхности и защита от коррозии». – 2023. – Т. 37. – № 2. – С. 78-81.

82. Петрилин, Д.А. Применение уротропина при антикоррозионной защите резервуаров с сернистой нефтью [Текст] / Д.А. Петрилин, И.И. Реформатская, И.И. Ащеулова // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов: сборник материалов X Всероссийской научно-практической конференции. – 2023. – С. 387-390.

83. Государственный доклад «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2018 году». – М.: МЧС России, ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ). – 2019. – 344 с.

84. Государственный доклад «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуациях природного и техногенного характера в 2019 году» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mchs.gov.ru/dokumenty/4602> (дата обращения: 12.10.2023 г.).

85. Государственный доклад «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуациях природного и техногенного характера в 2020 году» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mchs.gov.ru/dokumenty/5304> (дата обращения: 12.10.2023 г.).

86. Государственный доклад «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуациях природного и техногенного характера в 2021 году» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mchs.gov.ru/dokumenty/5946> (дата обращения: 12.10.2023 г.).

87. Государственный доклад «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуациях природного и техногенного характера в 2022 году» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mchs.gov.ru/deyatelnost/itogi-deyatelnosti-mchs-rossii/2022-god> (дата обращения: 12.10.2023 г.).

88. Краснов, А.В. Статистика чрезвычайных происшествий на объектах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности за 2007-2016 гг. [Текст] / А.В. Краснов, З.Х. Садыкова, Д.Ю. Пережогин, И.А. Мухин // Нефтегазовое дело. – 2017. – № 6. – С. 179-191.

89. Федоров, А.В. Анализ статистики и причинно-следственных связей аварий на объектах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России и Казахстана [Текст] / А.В. Федоров, К.К. Оспанов, Е.Н. Ломаев, А.М. Алешков, М.Ш. Минцаев // Технологии техносферной безопасности. – 2021. – № 2 (92). – С. 156-168.

90. ЧП на нефтегазовых предприятиях в России в 2018-2020 годах. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ria.ru/20200109/1563232894.html> (дата обращения: 10.03.2021 г.).

91. Калараш, Р.А. Статистика аварий на объектах нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности [Текст] / Р.А. Калараш, Т.Г. Короткова // Научные труды КубГТУ. – 2019. – № 7. – С. 314-324.

92. Смирнов, А.В. Статистика пожаров на объектах химической и нефтехимической промышленности [Текст] / А.В. Смирнов, Р.Ш. Хабибулин // Технологии техносферной безопасности. – 2016. – № 5 (69). – С. 94-98.

93. Петрилин, Д.А. Анализ пожаровзрывоопасности образования коррозионных отложений на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью [Текст] // Технологии техносферной безопасности. – 2022. – № 3(97). – С. 74-83.

94. Когда развеялся дым [Электронный ресурс] / Интернет-газета «Независимая газета». – 2000. – Режим доступа: https://www.ng.ru/regions/2000-03-23/4_smoke.html. (дата обращения: 10.03.2021 г.).

95. Нефтяной пожар в Самарской области [Электронный ресурс] / Газета «Коммерсант». – 2000. – № 44. – Режим доступа: <https://www.kommersant.ru/doc/142623>. (дата обращения: 10.03.2021 г.).

96. На НПЗ «Газпром нефтехим Салават» произошел пожар [Электронный ресурс] / Газета «Ведомости». – 2013. – Режим доступа: <https://www.vedomosti.ru/>

business/articles/2013/08/28/na-npz-gazprom-neftehim-sala-vat-proizoshel-pozhar.

(дата обращения: 10.03.2021 г.).

97. Уроки, извлеченные из аварий 2014 г. ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз». 21.05.2014 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://gosnadzor.ru/industrial/oil/lessons/2014%20год/> (дата обращения: 10.03.2021 г.).

98. ЧП на нефтегазовых предприятиях в России в 2012-2014 гг. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ria.ru/spravka/20140522/1008831870.html#ixzz45LjIrtTr> (дата обращения: 10.03.2021 г.).

99. Ростехнадзор установил причины аварии на месторождении «Удмуртнефти» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.interfax.ru/business/514606> (дата обращения: 10.03.2021 г.).

100. Расулов, С.Р. Дезактиватор пиррофорных сульфидов железа [Текст] / С.Р. Расулов, А.Я. Исаев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 9. – С. 46-50.

101. Физико-химические основы обжига колчедана в воздухе [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chem21.info/info/863760/> (дата обращения: 10.03.2021 г.).

102. Отдушкин, И.С. Предотвращение самовозгорания пиррофорных отложений при добыче и транспортировке, а так же хранение сернистых нефтей и газов [Текст] // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 2-2. – С. 74-76.

103. Ащеулова, И.И. Взаимосвязь конденсации влаги и образования пиррофорных соединений в парогазовом пространстве резервуаров с сернистой нефтью [Текст] / И.И. Ащеулова, И.Р. Бегишев, Д.А. Петрилин [и др.] // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2023. – № 1. – С. 60-69.

104. Сывороткин, В.Л. Состояние озонового слоя и погодные аномалии в Северном полушарии зимой 2016-2017 гг. // Пространство и Время. – 2017. – № 1 (27). – С. 214-224.

105. Сывороткин, В.Л. Состояние озонового слоя и погодные аномалии в Северном полушарии весной и летом 2017 г. // Пространство и Время. – 2017. – № 2-4 (28-30). – С. 253-266.

106. Сывороткин, В.Л. Погодные и озоновые аномалии лета и осени 2016 г. // *Пространство и Время*. – 2016. – № 3-4 (25-26). – С. 236-250.

107. Сывороткин, В.Л. Глубинная дегазация, озоновый слой и погодные аномалии в Северном полушарии летом 2015 г.: аномальная жара в Европе, на Чукотке, в Магадане; аномальный холод в центральной России; природные пожары в Испании, на Украине и в Сибири // *Пространство и Время*. – 2015. – № 3 (21). – С. 292-303.

108. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федер. закон Рос. Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 04 июля 2008 г. (с изменениями на 25 декабря 2023 года).

109. СП 365.1325800.2017. Резервуары вертикальные цилиндрические стальные для хранения нефтепродуктов. Правила производства и приёмки работ при монтаже [Электронный ресурс]: свод правил (утв. Приказом Минстроя России от 13.12.2017 г. № 1659/пр) // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2021. – Доступ из локальной сети б-ки Академии ГПС МЧС России.

110. ГОСТ 27751-2014. Надежность строительных конструкций и оснований. Основные положения [Электронный ресурс]: межгосударственный стандарт (введ. в действ. Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11.12.2014 г. № 1974-ст) // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2021. – Доступ из локальной сети б-ки Академии ГПС МЧС России.

111. Малин, А.Д. Резервуары вертикальные стальные, обеспечение надёжности РВС в эксплуатации [Текст] // *Наука, образование и культура*. – 2018. – № 2 (26). – С. 12-16.

112. Березин, В.Л. Прочность и устойчивость резервуаров и трубопроводов [Текст] / В.Л. Березин, В.Е. Шутов // М.: Недра, 1973. – 200 с.

113. Яценко, И.Г. Физико-химические свойства сернистых нефтей мира [Текст] // *Булатовские чтения*. – 2017. – Т. 1. – С. 203-209.

114. ГОСТ 9.014-78 Единая система защиты от коррозии и старения. Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования [Электронный ресурс]: межгосударственный стандарт (введ. в действ.

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25.11.78 № 3168) // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2021.

115. ГОСТ 9.032-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения [Электронный ресурс]: межгосударственный стандарт (введ. в действ. Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 3 сентября 1974 г. № 2089) // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2021.

116. РД 05.00-45.21.30-КТН-005-1-05 Правила антикоррозионной защиты резервуаров. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://internet-law.ru/stroyka/text/49918/> (дата обращения: 10.05.2021 г.).

117. СП 72.13330.2016. Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии [Электронный ресурс]: свод правил (утв. Приказом Минстроя России от 16.12.2016 г. № 965/пр) // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2021. – Доступ из локальной сети б-ки Академии ГПС МЧС России.

118. СТО-СА-03-002-2009. Правила проектирования, изготовления и монтажа вертикальных цилиндрических стальных резервуаров для нефти и нефтепродуктов [Электронный ресурс]: стандарт организации Ассоциация «Ростехэкспертиза» (введен в действие решением НТС НО Ассоциация «Ростехэкспертиза» от 19.05.2009 г. протокол № 2) // Режим доступа: <http://rustank.ru/standard/> (дата обращения: 10.03.2021 г.).

119. ГОСТ 33290-2015. Материалы лакокрасочные, применяемые в строительстве. Общие технические условия [Электронный ресурс]: межгосударственный стандарт (введ. в действ. Приказом Росстандарта от 06.07.2015 г. № 867-ст) // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2021. – Доступ из локальной сети б-ки Академии ГПС МЧС России.

120. Раммо, В.С. Антикоррозионная защита для нефтегазового комплекса [Текст] // Сфера. Нефть и газ. – 2014. – № 3 (41). – С. 80-82.

121. Бузинер, Ю.Л. Инновации в борьбе с коррозией [Текст] / Ю.Л. Бузинер, В.С. Раммо // Neftegaz.RU. – 2013. – № 7-8. – С. 46-48.

122. Петрилин, Д.А. Обеспечение пожаровзрывобезопасности резервуаров с сернистой нефтью путём защиты их внутренней поверхности от образования коррозии [Текст] / Д.А. Петрилин, И.И. Реформатская // Материалы международной научно-технической конференции «Системы безопасности». – 2021. – № 30. – С. 168-171.

123. Ащеулова, И.И. Первичная обработка поверхности стали для предотвращения преждевременного разрушения нефтяных резервуаров [Текст] / И.И. Ащеулова, И.Р. Бегишев, Д.А. Петрилин, И.И. Реформатская // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2022. – № 4. – С. 77-83.

124. ISO 8044:2020. Corrosion of metals and alloys Vocabulary [Электронный ресурс]: международный стандарт (разработан – ТС 156, дата опубликования – 07 февраля 2020 года) // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2021. – Доступ из локальной сети б-ки Академии ГПС МЧС России.

125. ГОСТ 1381-73. Уротропин технический. Технические условия [Электронный ресурс]: межгосударственный стандарт (введ. в действ. Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 09 февраля 1973 года № 329) // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2021. – Доступ из локальной сети б-ки Академии ГПС МЧС России.

126. ГОСТ 6552-80. Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия [Электронный ресурс]: межгосударственный стандарт (введ. в действ. Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 03 января 1980 г. № 26) // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2021. – Доступ из локальной сети б-ки Академии ГПС МЧС России.

127. Левин, В.И. Алгоритм проверки устойчивости решения оптимизационных задач в условиях неопределённости [Текст] / В.И. Левин // Эвристические алгоритмы и распределенные вычисления. – 2014. – Т. 1. – № 6. – С. 39-57.

128. Радионова, М.В. Построение оптимальных доверительных интервалов для параметров положения и масштаба распределений [Текст] / М.В. Радионова // Актуальные вопросы современной науки. – 2010. – № 11. – С. 7-31.

129. Погода в Самаре на 2023 год [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://arhivpogodi.ru/arhiv/samara/2023> (дата обращения: 02.08.2023 г.).

130. РД 16.01-60.30.00-КТН-026-1-04 Нормы проектирования стальных вертикальных резервуаров для хранения нефти объемом 1000-50000 м³. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://internet-law.ru/stroyka/text/49803/> (дата обращения: 10.05.2021 г.).

131. Баратов, А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: в 2 книгах [Текст] / А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук и др. – М., Химия, 1990. – 496 с.

132. Реформатская, И. И. Коррозионно-электрохимические исследования стали марки Ст3 с различными видами обработки [Текст] / И. И. Реформатская, Д. А. Петрилин, И. И. Ащеулова // Безопасность труда в промышленности. – 2024. – № 7. – С. 74-80.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

РЕЗУЛЬТАТЫ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Таблица 1 – Результаты коррозионно-электрохимических испытаний для необработанного металла

Время, t , мин.	Сила тока, $I \times 10$, мА	Плотность тока, J , мА/см ²	$lg J$
1	2	3	4
0	0,163	1,698	0,230
0,5	0,234	2,438	0,387
1	0,252	2,625	0,419
1,5	0,262	2,729	0,436
2	0,268	2,792	0,446
2,5	0,273	2,844	0,454
3	0,276	2,875	0,459
3,5	0,279	2,906	0,463
4	0,281	2,927	0,466
5	0,285	2,969	0,473
6	0,2876	2,996	0,477
8	0,2909	3,030	0,481
10	0,2927	3,049	0,484
12	0,2938	3,060	0,486
14	0,2944	3,067	0,487
16	0,2948	3,071	0,487
18	0,2949	3,072	0,487
20	0,2950	3,073	0,488
22	0,2949	3,072	0,487
24	0,2948	3,071	0,487
26	0,2945	3,068	0,487
28	0,2943	3,066	0,487
30	0,2940	3,063	0,486
32	0,2937	3,059	0,486
34	0,2933	3,055	0,485
36	0,2930	3,052	0,485
38	0,2928	3,050	0,484
40	0,2923	3,045	0,484

Примечание: Площадь рабочей поверхности – 0,96 см². Разность потенциалов – $E = -0,587$ В

Таблица 2 – Результаты коррозионно-электрохимических испытаний для металла, обработанного ингибированием

Время, t , мин.	Сила тока, $I \times 10$, мА	Плотность тока, J , мА/см ²	$lg J$
1	2	3	4
0	0,213	2,143	0,331
0,5	0,241	2,425	0,385
1	0,251	2,525	0,402
1,5	0,258	2,596	0,414
2	0,263	2,646	0,423
2,5	0,269	2,706	0,432
3	0,274	2,757	0,440
3,5	0,278	2,797	0,447
4	0,281	2,827	0,451
5	0,2856	2,873	0,458
6	0,2888	2,905	0,463
8	0,2926	2,944	0,469
10	0,2948	2,966	0,472

Время, t , мин.	Сила тока, $I \times 10$, мА	Плотность тока, J , мА/см ²	$lg J$
1	2	3	4
12	0,2960	2,978	0,474
14	0,2964	2,982	0,474
16	0,2966	2,984	0,475
18	0,2965	2,983	0,475
20	0,2963	2,981	0,474
22	0,2961	2,979	0,474
24	0,2958	2,976	0,474
26	0,2954	2,972	0,473
28	0,2951	2,969	0,473
30	0,2947	2,965	0,472
32	0,2943	2,961	0,471
34	0,2939	2,957	0,471
36	0,2938	2,956	0,471
38	0,2934	2,952	0,470
40	0,2931	2,949	0,470

Примечание: Площадь рабочей поверхности – 0,994 см². Разность потенциалов – $E = -0,605$ В

Таблица 3 – Результаты коррозионно-электрохимических испытаний для металла, обработанного ингибированием и грунтованием

Время, t , мин.	Сила тока, $I \times 10$, мА	Плотность тока, J , мА/см ²	$lg J$
1	2	3	4
0	0,147	1,089	0,037
0,5	0,167	1,237	0,092
1	0,176	1,304	0,115
1,5	0,183	1,356	0,132
2	0,188	1,393	0,144
2,5	0,191	1,415	0,151
3	0,194	1,437	0,157
3,5	0,196	1,452	0,162
4	0,198	1,467	0,166
5	0,2011	1,490	0,173
6	0,2037	1,509	0,179
8	0,2076	1,538	0,187
10	0,2107	1,561	0,193
12	0,2132	1,579	0,198
14	0,2151	1,593	0,202
16	0,2167	1,605	0,206
18	0,2182	1,616	0,209
20	0,2194	1,625	0,211
22	0,2205	1,633	0,213
24	0,2214	1,640	0,215
26	0,2223	1,647	0,217
28	0,2229	1,651	0,218
30	0,2236	1,656	0,219
32	0,2242	1,661	0,220
34	0,2248	1,665	0,221
36	0,2253	1,669	0,222

Окончание таблицы 3

Время, t , мин.	Сила тока, $I \times 10$, мА	Плотность тока, J , мА/см ²	$lg J$
1	2	3	4
38	0,2257	1,672	0,223
40	0,2261	1,675	0,224

Примечание: Площадь рабочей поверхности – 1,35 см². Разность потенциалов – $E = -0,575$ В

Таблица 4 – Результаты коррозионно-электрохимических испытаний для металла, обработанного ингибированием, грунтованием и одним слоем полиакрилата натрия

Время, t , мин.	Сила тока, $I \times 10$, мА		Плотность тока, J , мА/см ²			$lg J_{cp}$
	образец 1	образец 2	образец 1	образец 2	Ср. ариф.	
1	2	3	4	5	6	7
0	0,0009	0,0018	0,0072	0,0162	0,0117	-1,932
0,5	0,0012	0,0048	0,0099	0,0428	0,0264	-1,579
1	0,0013	0,0053	0,0105	0,0481	0,0293	-1,533
1,5	0,0014	0,0052	0,0110	0,0471	0,0290	-1,537
2	0,0014	0,0053	0,0114	0,0481	0,0297	-1,527
2,5	0,0015	0,0056	0,0117	0,0506	0,0312	-1,506
3	0,0015	0,0059	0,0118	0,0528	0,0323	-1,491
3,5	0,0015	0,0060	0,0117	0,0538	0,0327	-1,485
4	0,0015	0,0061	0,0119	0,0551	0,0335	-1,475
5	0,0015	0,0063	0,0123	0,0567	0,0345	-1,462
6	0,0016	0,0065	0,0130	0,0582	0,0356	-1,449
8	0,0018	0,0069	0,0145	0,0617	0,0381	-1,419
10	0,0020	0,0071	0,0163	0,0640	0,0401	-1,396
12	0,0023	0,0074	0,0187	0,0662	0,0425	-1,372
14	0,0026	0,0076	0,0209	0,0685	0,0447	-1,350
16	0,0029	0,0078	0,0228	0,0706	0,0467	-1,331
18	0,0031	0,0077	0,0251	0,0695	0,0473	-1,325
20	0,0034	0,0079	0,0270	0,0708	0,0489	-1,310
22	0,0035	0,0080	0,0282	0,0717	0,0500	-1,301
24	0,0037	0,0082	0,0298	0,0736	0,0517	-1,287
26	0,0038	0,0084	0,0306	0,0752	0,0529	-1,276
28	0,0039	0,0086	0,0315	0,0770	0,0543	-1,265
30	0,0041	0,0088	0,0330	0,0793	0,0561	-1,251
32	0,0043	0,0090	0,0341	0,0811	0,0576	-1,240
34	0,0043	0,0091	0,0347	0,0820	0,0584	-1,234
36	0,0044	0,0092	0,0350	0,0828	0,0589	-1,230
38	0,0044	0,0093	0,0352	0,0838	0,0595	-1,226
40	0,0045	0,0094	0,0356	0,0849	0,0602	-1,220

Примечание: Площадь рабочей поверхности и разность потенциалов для каждого образца: образец 1 – 1,25 см² ($E = -0,432$ В); образец 2 – 1,11 см² ($E = -0,525$ В)

Таблица 5 – Результаты коррозионно-электрохимических испытаний для металла, обработанного ингибированием, грунтованием и двумя слоями полиакрилата натрия

Время, <i>t</i> , мин.	Сила тока, $I \times 10$, мА		Плотность тока, J , мА/см ²			$lg J_{cp}$
	образец 1	образец 2	образец 1	образец 2	Ср. ариф.	
1	2	3	4	5	6	7
0	0,0011	-0,00009	0,0091	-0,0008	0,0041	-2,384
0,5	0,0039	-0,00007	0,0322	-0,0006	0,0158	-1,802
1	0,0052	-0,00006	0,0430	-0,0006	0,0212	-1,673
1,5	0,0058	-0,00005	0,0479	-0,0005	0,0237	-1,625
2	0,0060	-0,00005	0,0493	-0,0005	0,0244	-1,612
2,5	0,0061	-0,00005	0,0500	-0,0005	0,0248	-1,606
3	0,0060	-0,00005	0,0492	-0,0005	0,0244	-1,613
3,5	0,0062	-0,00004	0,0512	-0,0004	0,0254	-1,595
4	0,0061	-0,00005	0,0505	-0,0005	0,0250	-1,602
5	0,0061	-0,00004	0,0507	-0,0004	0,0251	-1,600
6	0,0061	-0,00004	0,0505	-0,0004	0,0251	-1,601
8	0,0063	-0,00004	0,0517	-0,0004	0,0256	-1,591
10	0,0062	-0,00004	0,0514	-0,0004	0,0255	-1,593
12	0,0063	-0,00004	0,0518	-0,0004	0,0257	-1,590
14	0,0062	-0,00004	0,0513	-0,0004	0,0255	-1,594
16	0,0062	-0,00005	0,0512	-0,0005	0,0254	-1,595
18	0,0061	-0,00003	0,0506	-0,0003	0,0252	-1,599
20	0,0062	-0,00001	0,0510	-0,0001	0,0254	-1,594
22	0,0060	0,00000	0,0496	0,0000	0,0248	-1,606
24	0,0058	0,00000	0,0479	0,0000	0,0239	-1,621
26	0,0056	0,00000	0,0459	0,0000	0,0229	-1,640
28	0,0055	0,00001	0,0458	0,0001	0,0229	-1,639
30	0,0052	0,00001	0,0433	0,0001	0,0217	-1,664
32	0,0051	0,00001	0,0418	0,0001	0,0210	-1,679
34	0,0052	0,00002	0,0432	0,0002	0,0217	-1,663
36	0,0050	0,00002	0,0412	0,0002	0,0207	-1,684
38	0,0049	0,00002	0,0405	0,0002	0,0203	-1,692
40	0,0050	0,00002	0,0416	0,0002	0,0209	-1,680

Примечание: Площадь рабочей поверхности и разность потенциалов для каждого образца: образец 1 – 1,21 см² ($E = -0,435$ В); образец 2 – 1,08 см² ($E = -0,410$ В)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника Академии
ГПС МЧС России по учебной работе
полковник внутренней службы

В.С. Шныпко



2023 г.

АКТ

внедрения результатов научно-квалификационной работы (диссертации) адъюнкта факультета подготовки научно-педагогических кадров Академии ГПС МЧС России старшего лейтенанта внутренней службы Петрилина Дмитрия Андреевича в учебный процесс Академии ГПС МЧС России

Комиссия в составе: начальника учебно-научного комплекса процессов горения и экологической безопасности, к.т.н., подполковника внутренней службы Мещерякова Алексея Викторовича; начальника кафедры процессов горения и экологической безопасности (в составе УНК ПГиЭБ), к.т.н., подполковника внутренней службы Русских Дмитрия Викторовича; профессора кафедры процессов горения и экологической безопасности (в составе УНК ПГиЭБ), д.х.н., профессора Реформатской Ирины Игоревны подтверждает, что результаты научно-квалификационной работы (диссертации) Петрилина Д.А. по направлению подготовки 20.07.01 «Техносферная безопасность», направленность подготовки 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность» внедрены в учебный процесс кафедры процессов горения и экологической безопасности (в составе УНК ПГиЭБ) для проведения практических занятий и лабораторных работ по дисциплине «Специальная дисциплина», модуль «Коррозия в энергетической и нефтегазовой промышленности как фактор промышленного риска при эксплуатации материального оборудования» для обучающихся по направлению подготовки 2.10.1. «Пожарная безопасность».

Начальник УНК ПГиЭБ
к.т.н., подполковник внутренней службы

А.В. Мещеряков

Начальник кафедры ПГиЭБ
(в составе УНК ПГиЭБ)
к.т.н., подполковник внутренней службы

Д.В. Русских

Профессор кафедры ПГиЭБ
(в составе УНК ПГиЭБ)
д.х.н., профессор

И.И. Реформатская

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника Академии
ГПС МЧС России по учебной работе
полковник внутренней службы

В.С. Шнышко

«22»

05

2024 г.

**АКТ**

внедрения результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук старшего лейтенанта внутренней службы Петрилина Дмитрия Андреевича на тему: «Антикоррозионное лакокрасочное покрытие для обеспечения пожаровзрывобезопасности резервуаров с сернистой нефтью» при выполнении научно-исследовательской работы

Комиссия в составе:

начальника центра организации научных исследований и научной информации, к.т.н. Храмцова Сергея Петровича;

доцента кафедры процессов горения и экологической безопасности (в составе УНК ПГиЭБ), к.х.н. Ащеуловой Ирины Ивановны;

ведущего научного сотрудника отдела организации научных исследований ЦОНИиНИ, к.т.н. Щетнева Кирилла Петровича,

подтверждает, что результаты диссертационной работы Петрилина Дмитрия Андреевича были использованы в ходе выполнения научно-исследовательской работы на тему: «Проведение научных исследований для получения исходных данных по использованию протекторов для противокоррозионной защиты внутренней поверхности кровли резервуаров с сернистой нефтью» (п. 65 Плана научной работы Академии ГПС МЧС России на 2023 год).

Комиссия:

Начальник центра организации научных исследований и научной информации кандидат технических наук

С.П. Храмцов

Доцент кафедры процессов горения и экологической безопасности (в составе УНК ПГиЭБ) кандидат химических наук

И.И. Ащеулова

Ведущий научный сотрудник отдела организации научных исследований ЦОНИиНИ кандидат технических наук

К.П. Щетнев

УТВЕРЖДАЮ



Директор АО «НПП Криосервис»

к.т.н. В.П. Кряковкин

мая 2023 г.

АКТ внедрения результатов НИР

Результаты диссертационной работы Петрилина Дмитрия Андреевича на тему «Обеспечение пожаровзрывобезопасности нефтяных резервуаров с сернистой нефтью» выполненной в Академии ГПС МЧС России под руководством доктора химических наук профессора Реформатской Ирины Игоревны были использованы в АО «НПП Криосервис» при разработке рекомендаций по уменьшению скорости образования пирофорных отложений в резервуарах с сернистой нефтью и повышению пожарной безопасности резервуарного парка АО «Самаранефтегаз».

Главный инженер
АО «НПП Криосервис», к.т.н.

Handwritten signature of A.I. Ionochkin in blue ink.

Ионочкин А.И.

Ведущий научный сотрудник
АО «НПП Криосервис», к.т.н.

Handwritten signature of A.D. Shapkaits in blue ink.

Шапкайтц А.Д.