

Инженерно-технические науки

Engineering and technical sciences

УДК 628.147.22

ОЦЕНКА ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ АКРИЛОВЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ПАРОВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОВОДОРОДА

А.Г. Азовцев, С.А. Сырбу

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России

В статье проводится оценка защитных свойств акриловых покрытий в паровоздушной среде прямогонного бензина при различной концентрации сероводорода от образования пирофорных отложений. В работе показано, что применение в качестве добавок диоксида кремния до 2 масс.ч. в акриловых покрытиях практически никак не влияет на защитные свойства акриловых покрытий от образования пирофорных отложений в паровоздушной среде прямогонного бензина при воздействии сероводорода. Применение в качестве добавок диоксида титана до 2 масс.ч. увеличивает защитные способности акриловых покрытий к воздействию сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина.

Ключевые слова: коррозия, нефтегазовая отрасль, пирофорные отложения, защитные покрытия, акриловые покрытия, прямогонный бензин, скорость коррозии, сероводород

На устранение причин и последствий коррозии в нефтегазовой отрасли выделяется порядка 5-10 % валового национального продукта промышленно развитых стран [1]. Помимо разрушения стенок оборудования для хранения нефти и нефтепродуктов, во внутренней части образуются также и продукты коррозии, которые могут обладать пирофорными свойствами. Пирофорность – способность вещества самовозгораться при контакте кислородом воздуха. В самих пирофорных отложениях данным свойством обладают сульфиды железа, это не редко упоминалось в литературе и работах по обеспечению пожарной безопасности на объектах нефтегазовой отрасли [2-6]. Т.к. пирофорные отложения являются про-

дуктами коррозии, то на их образование влияет скорость коррозии.

Одним из способов для борьбы с образованием пирофорных отложений является применение антикоррозионных защитных покрытий. Данный способ является одним из самых часто применяемых, ввиду того, что его применение обеспечивает долгосрочную защиту (до 10 лет), однако защита оборудования от образования пирофорных отложений будет обеспечена только в случае выбора правильного покрытия. В работе [6] представлены сведения о применении полиуретановых покрытий «Ферротан» и «Пластурел» для антикоррозионной защиты нефтяных вертикальных стальных резервуаров (далее – РВС).

Не смотря на маслобензостойкость полиуретановых покрытий, в результате было показано, что представленные покрытия не подходят для защиты резервуаров, где хранятся сернистые нефти. При их использовании скорость коррозии увеличивалась в 2-2,5 раза по сравнению с незащищенными образцами. Соответственно, поиск и исследование покрытий, которые подошли бы для защиты РВС от образования пирофорных отложений является актуальным.

В данной работе происходила оценка защитных свойств акриловых покрытий от образования пирофорных отложений в паровоздушной среде прямогонного бензина при различной концентрации сероводорода. Т.к. пирофорные отложения являются продуктами коррозии, образующимися при взаимодействии агрессивных агентов (в частности сероводорода) с железом, входящим в состав стальных стенок РВС, то в качестве защитных свойств покрытия оценивалась скорость коррозии. Акриловые покрытия имеют хорошую адгезию к металлу, соответственно, исследование защитных свойств данных покрытий при защите РВС имеет интерес. Также в статье рассматривается влияние в качестве добавок диоксида кремния и диоксида титана в качестве на защитные свойства акриловых покрытий. Рассмотрение именно таких добавок обусловлено такими особенностями веществ как: для диоксида крем-

ния – теплоотражательная способность [7], что может дополнительно повысить стойкость РВС к воздействию теплового потока от рядом горящих РВС; для диоксида титана – каталитическая способность к окислению сернистых соединений, таких как сероводород и др. [8], чем способна снизить воздействие сероводорода на стальную стенку РВС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценка защитных свойств покрытий проводилась в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 [9] и ГОСТ 9.908-85 [10].

В качестве объекта исследования были использованы плоские стальные образцы размерами 100×40×4 мм, марка стали – Сталь 3, площадь поверхности образцов составила $9,12 \cdot 10^{-3}$ м². Марка Сталь 3 является одной из наиболее распространенной при сооружении РВС. Подготовка образцов к нанесению покрытий осуществлялась последовательно механической обработкой поверхности наждачной бумагой с зернистостью SiC P60, P100, P120, обезжириванием с помощью Растворителя универсального №1.

Для оценки защитных свойств покрытий было подготовлено 5 композиций, компоненты и их содержание в композиции указаны в таблице 1.

Таблица 1

Состав композиций

Наименование компонента	Содержание в композиции компонента, масс.ч.:				
	1	2	3	4	5
Акриловая эмульсия	100	100	100	100	100
Диоксид кремния	-	1	2	-	-
Диоксид титана	-	-	-	1	2

Перемешивание компонентов в композициях длилось в течение 25 мин. Нанесение композиций на поверхность образцов осуществлялось кистью, толщина покрытий составляла 100-160 мкм. Сушка покрытых образцов проводилась в естественных условиях в течение 10 дней при относительной влажности воздуха 55-60%.

Испытания проводились в экспериментальной установке для моделиро-

вания условий образования пиррофорных отложений в паровоздушной среде внутри РВС (далее – Установка), принципиальная схема которой представлена на рисунке 1. Т.к. концентрация сероводорода в прямогонном бензине (нафта) может достигать значений 1,04% об. (14000 мг/м^3) [11], то при испытаниях концентрацию сероводорода в Установке устанавливали 0,02, 0,2, 0,5, 1% об.

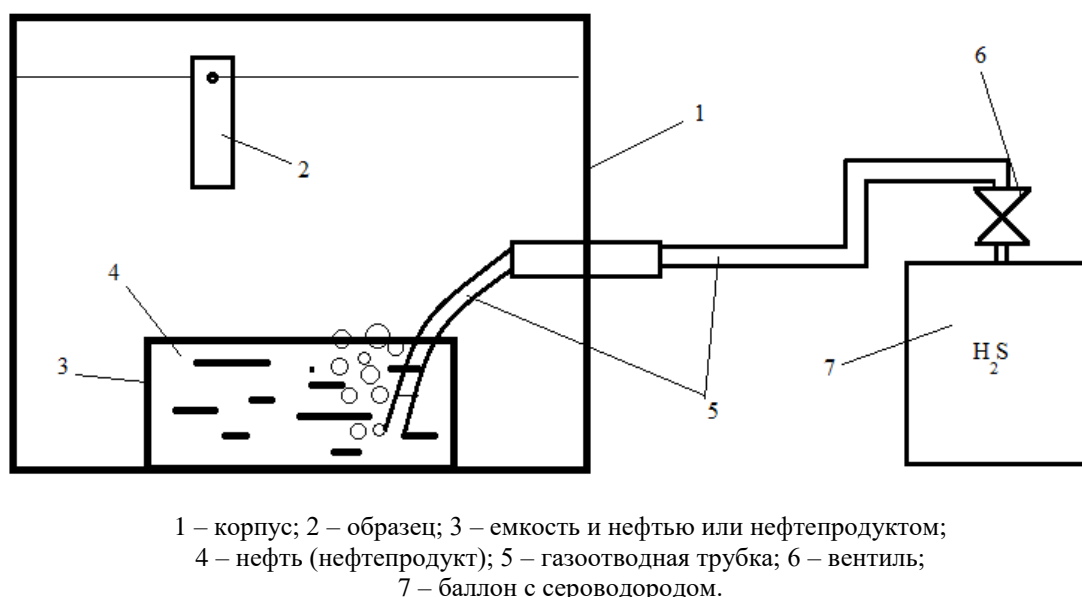


Рис. 1 Принципиальная схема установки для моделирования условий образования пиррофорных отложений в паровоздушной среде внутри РВС

Потеря массы на единицу площади поверхности Δm , кг/м^2 , определяется по формуле (1) [10]:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S} \quad (1)$$

где: m_0 – масса образца до испытаний, кг;
 m_1 – масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, кг;
 S – площадь поверхности образца, м^2 .

Изменение размеров образца ΔL определяется, как правило, прямыми изменениями. Однако в нашем случае использовался плоский образец, и данный показатель высчитывается по формуле (2):

$$\Delta L = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (2)$$

где: ρ – плотность, кг/м³.

Скорость равномерной коррозии v , г/(м²·ч) определяется по формуле (3) [6]:

$$v = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (3)$$

где: Δm – масса убыли (прибыли), г;
 S – площадь поверхности образца, м²;
 t – время экспонирования, ч.

При каждом испытании в установку помещалось 5 образцов. Для сравнения дополнительно проводились испытания на незащищенных образцах.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате экспонирования образцов в Установке в течение 720 ч были получены следующие данные об изменении их массы при различной концентрации сероводорода в газовой среде (таблица 1). Погрешность составила $\pm 0,001$ г.

Таблица 1

Изменение массы образцов при экспонировании в Установке в течение 720 ч

Номер композиции	Номер образца	Изменение массы образца, г, при концентрации сероводорода, % об			
		0,02	0,2	0,5	1
Незащищенные образцы	1	0,0353	0,2461	0,3221	0,3842
	2	0,0421	0,214	0,3781	0,4813
	3	0,04112	0,3412	0,4452	0,514
	4	0,0314	0,2285	0,3863	0,4712
	5	0,0518	0,2471	0,4542	0,4973
1	1	0,0388	0,3051	0,4168	0,5039
	2	0,0397	0,2098	0,3707	0,4424
	3	0,0296	0,224	0,4787	0,4223
	4	0,0333	0,2413	0,3158	0,3668
	5	0,0488	0,2423	0,4453	0,4875
2	1	0,0514	0,2471	0,4806	0,4909
	2	0,0408	0,2081	0,3678	0,4767
	3	0,0482	0,2097	0,4218	0,5074
	4	0,045	0,2594	0,4733	0,3921
	5	0,0394	0,2441	0,3615	0,3694
3	1	0,0492	0,3295	0,4668	0,4698
	2	0,0528	0,2668	0,5382	0,4247
	3	0,034	0,2802	0,4686	0,546
	4	0,0459	0,2311	0,3704	0,4148
	5	0,036	0,2266	0,3608	0,5557
4	1	0,0213	0,1125	0,2558	0,2621
	2	0,0392	0,1812	0,3001	0,2376
	3	0,0327	0,1534	0,2319	0,3647
	4	0,0136	0,2033	0,2941	0,3509
	5	0,0305	0,1047	0,1959	0,2837
5	1	0,0353	0,2268	0,3117	0,3821
	2	0,0382	0,2277	0,3299	0,4268
	3	0,0138	0,2867	0,438792	0,3247
	4	0,0364	0,1931	0,335	0,3324
	5	0,0129	0,1427	0,3342	0,4037

Анализируя результаты таблицы 1, были получены скорости коррозии образцов, покрытых исследуемыми компо-

зициями от концентрации сероводорода (таблица 2), надежность $P = 0,95$.

Таблица 2

Скорость коррозии образцов от концентрации сероводорода при экспонировании в Установке в течение 720 ч

Номер композиции	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч), при концентрации сероводорода, % об.			
	0,02	0,2	0,5	1
Незащищенные	0,035±0,0059	0,2217±0,0379	0,3448±0,0411	0,4076±0,0384
1	0,033±0,0055	0,2122±0,0277	0,352±0,0486	0,3859±0,0415
2	0,039±0,0038	0,2028±0,0177	0,3655±0,0428	0,3883±0,0474
3	0,0378±0,0062	0,2316±0,0318	0,3828±0,0568	0,4186±0,0503
4	0,0238±0,0076	0,1311±0,0325	0,2218±0,0331	0,2602±0,0423
5	0,0237±0,0097	0,187±0,0401	0,3037±0,0385	0,3246±0,0338

Графическое изображение зависимости скорости коррозии для композиций от концентрации сероводорода в паро-

воздушной среде прямогонного бензина представлено на рисунке 2

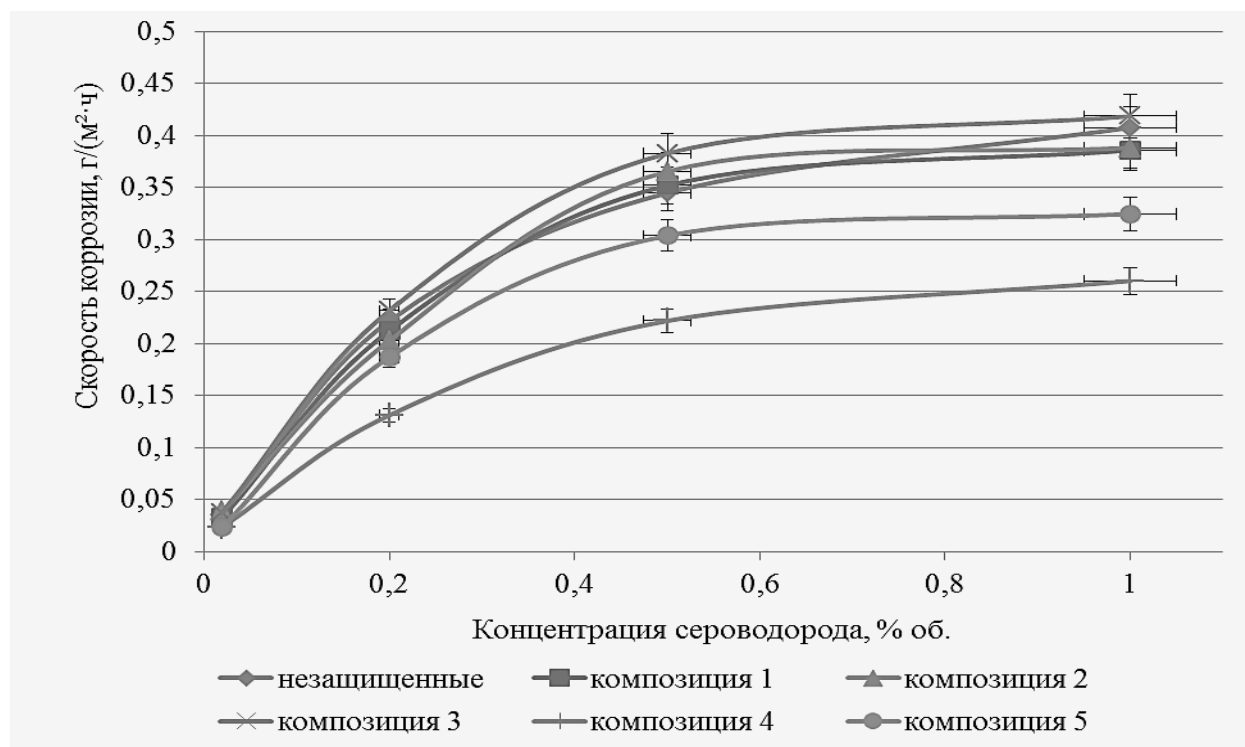


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии от концентрации сероводорода в паровоздушной среде прямогонного бензина

Из данных рисунка 2 видно, что добавление до 2 масс. ч. диоксида кремния практически никак не влияет на защитные свойства акриловых покрытий. Добавление же диоксида титана способствует снижению скорости коррозии.

При добавлении 1 масс. ч. диоксида титана происходит снижение скорости коррозии в среднем на 36 % при концентрации сероводорода от 0,02 до 1 % об. Добавление 2 масс. ч. диоксида титана ведет к снижению скорости коррозии в среднем на 20 %.

При концентрации от 0,2 до 1 % об. происходит снижение скорости коррозии в среднем на 16%. Возможно, что добавление диоксида более 1 % об. оказывает негативное влияние на адгезию акрилового покрытия с металлом, тем самым снижая защитные способности покрытия.

ВЫВОД

Добавление в акриловые покрытия до 2 масс.ч. диоксида кремния не оказывает влияние на их защитные свойства в паровоздушной среде прямогонного бензина при концентрации кислорода от 0,02 до 1% об. Добавление 1 масс.ч. диоксида титана снижает скорость коррозии в среднем на 36 % при концентрации сероводорода от 0,02 до 1 % об.

ЛИТЕРАТУРА

1. L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B.Gutti and A.S. Balogun, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, International Journal of Industrial Chemistry a SpringerOpen Journal, p. 15 (2013).

2. Кузин А.В. Безопасность ремонтных работ / А.В. Кузин, Г.Я. Теплинский, В.И. Юшков. - Москва: Химия, 1981. - 264 с.

3. Волков О.М., Проскураков Г.А. Пожарная безопасность на предприятиях транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов. М., Недра, 1981, 256 с.

4. Петров А.П., Иванов В.Г., Глухов Г.Ю. Исследование опасности самовозгорания пирофорных отложений в резервуарах с нефтью. [Интернет-ресурс] Интернет-журнал «Технологии технологической безопасности» (<http://ipb.mos.ru/ttb>) URL-ссылка: <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2009-3/08-03-09.ttb.pdf> (дата обращения 15.07.2019).

5. Бейлин Ю.А. Коррозионные пирофорные отложения как промотеры 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. Реформаторская // Журнал «Защита металлов», 2007, Т. 43, №3, с. 290-295.

6. Бояров, А.Н. Механизм формирования и защита от самовозгорания пирофорных отложений в вертикальных резервуарах. [Текст]: дис. канд. техн. наук: 05.26.03: защищена 2010 / Бояров Антон Николаевич. – Уфа, 2010. – 129 с.

7. Сырбу С.А., Салихова А.Х., Федоринов А.С. Разработка огнезащитных составов для текстильных материалов декоративного назначения //

8. Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван.гос. ун-т, 2019. –376 с.

9. ГОСТ Р 9.905-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.

10. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости (с Изменением N 1).

11. Ситдикова А. В., Поглотители сероводорода серии АддиТОП – эффективное решение снижения содержания сероводорода в топливах /А.В. Ситдикова [и др.] // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2012, № 2. Режим доступа: URL:

<http://ogbus.ru/article/view/poglotiteli-serovodoroda-serii-additop-effektivnoe-reshenie-snizheniya-soderzhaniya-serovodoroda-v-toplivax>. (дата обращения 20.06.2019).

EVALUATION OF PROTECTIVE PROPERTIES OF ACRYLIC COATINGS FROM FORMATION OF PYROPHORIC SEDIMENTS IN THE STEAM-AIR MEDIUM OF RECTANGULAR GASOLINE AT DIFFERENT CONCENTRATION OF HYDROGEN SULPHIDE

A.G Azovsev , S.A. Syrбу

Federal State budgetary educational Institution of higher Education «Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»

The article assesses the protective properties of acrylic coatings in a vapor-air medium of straight-run gasoline at various concentrations of hydrogen sulfide from the formation of pyrophoric deposits. The work shows that the use of silicon dioxide as additives up to 2 mass. including in acrylic coatings practically no effect on the protective properties of acrylic coatings from the formation of pyrophoric deposits in the vapor-air environment of straight-run gasoline when exposed to hydrogen sulfide. The use of titanium dioxide as additives up to 2 mass.including increases the protective ability of acrylic coatings to the effects of hydrogen sulfide in the vapor-air environment of straight-run gasoline.

Keywords: corrosion, oil and gas industry, pyrophoric deposits, protective coatings, acrylic coatings, straight-run gasoline, corrosion rate, hydrogen sulfide

REFERENCES

1. L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B.Gutti and A.S. Balogun, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, International Journal of Industrial Chemistry a SpringerOpen Journal, p. 15 (2013).
2. Kuzin A.V. Safety of repair works / A.V. Kuzin, G. ya. Teplinsky, V. I. Yushkov. - Moscow: Chemistry, 1981. - 264 p.
3. Volkov O. M., Proskuryakov G. A. Fire safety at enterprises of transport and storage of oil and oil products. Moscow, Nedra, 1981, 256 p.
4. Petrov A. P., Ivanov V. G., Glukhov G. Yu. Investigation of the risk of spontaneous combustion of pyrophoric deposits in oil reservoirs. [Internet resource] Internet magazine "technosphere security Technologies" (<http://ipb.mos.ru/ttb>) URL link: <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2009-3/08-03-09.ttb.pdf> (accessed 15.07.2019).
5. beylin Yu. a., nelson, I. R. Begishev, L. I. Filimonov, B. A. Shishkanov, I. I. Ascheulova, A. N. Podobaev, And I. I. Reformatorskaya // Journal "Protection of metals", 2007, Vol. 43, no. 3, pp. 290-295.
6. Boyarov, A. N. Mechanism of formation and protection from spontaneous combustion of pyrophoric deposits in vertical reservoirs. [Text]: dis. Cand. tech. science: 05.26.03: protected 2010 / Anton Boyarov. - Ufa, 2010. - 129 p.
7. Syrбу S. A., Salikhova A. Kh., Fedorinov A. S. Development of fire-retardant compounds for decorative textile materials //
8. Organic and hybrid nanomaterials: preparation, research, application: monograph / ed. V. F. Razumov, M. V. Klyuev. - Ivanovo: Ivan. GOS. UN-t, 2019. -376 p.
9. GOST R 9.905-2007 unified system of protection against corrosion and aging. Methods of corrosion tests. General requirements.
10. GOST 9.908-85 unified system of protection against corrosion and aging (ESZKS). Metals and alloys. Methods for determining the indicators of corrosion and corrosion resistance (with Change N 1).
11. Sitdikova A.V., Additop series hydrogen sulfide Absorbers-effective solution for reducing the content of hydrogen sulfide in fuels /A.V. Sitdikova [et al.] // Electronic scientific journal "oil and Gas business", 2012, no. 2. Access mode: URL <http://ogbus.ru/article/view/poglotiteli-serovodoroda-serii-additop-effektivnoe-reshenie-snizheniya-soderzhaniya-serovodoroda-v-toplivax>.