

УДК 622.24.06

## РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА ИСПЫТАНИЯ ОБРАЗЦОВ ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, СФОРМИРОВАВШИХСЯ В РЕЗЕРВУАРАХ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ, НА ПИРОФОРНУЮ АКТИВНОСТЬ

Хафизов Ильдар Фанилевич, Султанов Рифкат Мухатьярович, Спыну Евгений Андреевич, Галиахметов Эмир Айратович

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация

**Аннотация.** Причиной образования пирофорных отложений на поверхности оборудования при добыче, сборе, подготовке и транспортировке сернистой нефти является воздействие на железо и его окислы сернистого водорода, содержащегося в попутном нефтяном газе и парах нефти, а также элементарной серы и сернистого водорода, растворенного в ней.

Пирофорные отложения на поверхности оборудования представляют собой черный осадок в виде сажи и состоят из смеси продуктов сернисто-водородной коррозии — сернистых соединений железа, органических смолистых веществ и механических примесей.

С целью разработки эффективного экспресс-метода по испытанию пирофорных отложений на пирофорную активность проведено сопоставительное исследование по двум методам:

а) определение пирофорной активности отложений согласно «Инструкции по борьбе с пирофорными соединениями при эксплуатации и ремонте нефтезаводского оборудования», утвержденной Миннефтехимпромом СССР от 18.12.1974;

б) определение пирофорной активности отложений по модернизированному методу, разработанному авторами.

Предложенный способ позволяет получить количественную оценку пирофорной активности испытуемых образцов пирофорных отложений, отобранных из резервуаров для хранения сернистых и высокосернистых нефтей и нефтепродуктов. Кроме того, практическое использование этого метода кратно сокращает время определения пирофорной активности, а также упрощает процедуру подготовки образцов к испытанию.

**Ключевые слова:** пирофорные отложения в резервуарах для хранения нефти, температура саморазогрева, температура самовоспламенения, метод определения пирофорной активности, модифицированный метод определения пирофорной активности

**Для цитирования:** Разработка модифицированного метода испытания образцов пирофорных отложений, сформировавшихся в резервуарах для хранения серосодержащих нефтей и нефтепродуктов, на пирофорную активность / И. Ф. Хафизов [и др.] // Техносферная безопасность. 2025. № 1 (46). С. 127–135.

## THE DEVELOPMENT OF THE MODIFIED METHOD FOR TESTING SAMPLES OF PYROPHORIC DEPOSITS FORMED IN STORAGE TANKS FOR SULFUR-CONTAINING OILS AND PETROLEUM PRODUCTS FOR PYROPHORIC ACTIVITY

Ildar F. Khafizov, Rifkat M. Sultanov, Evgeny A. Spynu, Emir A. Galiakhmetov  
Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russian Federation

**Abstract.** The reason for the formation of pyrophoric deposits on the surface of equipment during the extraction, collection, preparation and transportation of sulfurous oil is the effect on iron and its oxides of hydrogen sulfide contained in associated petroleum gas and oil vapors, as well as elemental sulfur and hydrogen sulfide dissolved in it.

Pyrophoric deposits on the surface of equipment are black soot-like sediments and consist of a mixture of hydrogen sulfide corrosion products – iron sulfide compounds, organic resinous substances and mechanical impurities.

In order to develop an effective express method for testing pyrophoric deposits for pyrophoric activity, this paper presents a comparative study using two methods:

a) determination of pyrophoric activity of deposits according to the "Instructions for Combating Pyrophoric Compounds during operation and repair of refinery equipment", approved by the USSR Ministry of Oil and Chemical Industry on December 18, 1974;

b) determination of pyrophoric activity of deposits according to the modernized method developed by the authors.

The proposed method makes it possible to obtain a quantitative assessment of the pyrophoric activity of the tested samples of pyrophoric deposits taken from storage tanks for sulfurous oils and petroleum products. In addition, the practical use of this method significantly reduces the time for determining pyrophoric activity, as well as simplifies the procedure for preparing samples for testing.

**Keywords:** pyrophoric deposits in oil storage tanks, self-heating temperature, self-ignition temperature, method for determining pyrophoric activity, modified method for determining pyrophoric activity

**For Citation:** The development of the modified method for testing samples of pyrophoric deposits formed in storage tanks for sulfur-containing oils and petroleum products for pyrophoric activity / I. F. Khafizov et al. // Technospheric safety. 2025. № 1 (46). pp. 127–135.

## Введение

Пирофорные отложения, образующиеся на стенках резервуаров при хранении в них сернистых нефтей и нефтепродуктов, являются смесью механических примесей, смолистых веществ, а также продуктов как органического происхождения, так и сероводородной коррозии-сульфидов железа [1–8].

Основу активных пирофоров составляют сульфиды, способные к самовоспламенению при окислении кислородом воздуха. Поскольку указанные соединения находятся в емкости и контактируют с горючими и взрывоопасными углеводородами, становится оче-

видным, что появление источника зажигания является одной из серьезных причин повышения взрывопожароопасности на объектах нефтедобычи и нефтепереработки.

В связи с этим особую значимость приобретает внедрение методов, позволяющих быстро и объективно определить уровень пирофорной активности.

## Методология

Определение пирофорной активности отложений производилось согласно Инструкции по борьбе с пирофорными соединениями при эксплуатации и ремонте

нефтезаводского оборудования, утвержденной Миннефтехимпромом СССР 18.12.1974.

*Описание методики испытаний.* Испытание образцов на пирофорную активность проводится в приборе, представленном на рисунке ниже. Фильтр Шотта 2 и змеевик 1

изготовлены с «рубашкой», необходимой для поддержания постоянной температуры в приборе, и подсоединены силиконовыми шлангами к термостату. Перед началом каждого испытания система заполняется аргоном.

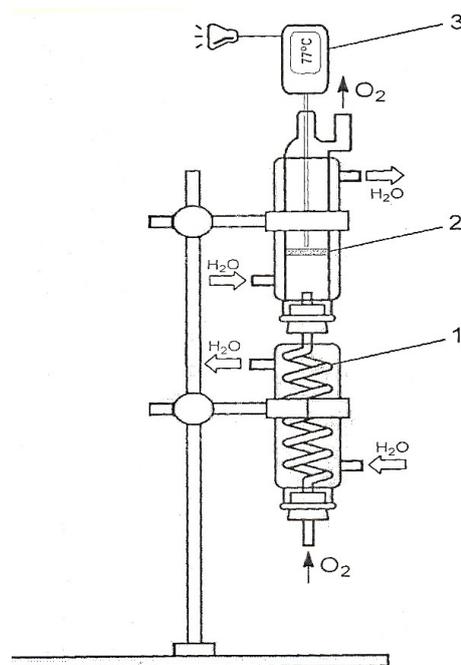


Рис. Схема установки по испытанию коррозионных отложений на пирофорность: 1 — стеклянный змеевик для подогрева или охлаждения газа-окислителя кислорода; 2 — фильтр Шотта; 3 — вплавленная пористая пластинка толщиной 5 мм и электронный термометр

Fig. Diagram of a pyrophoric corrosion deposit testing facility: 1 — a glass coil for heating or cooling oxygen oxidizer gas; 2 - a Schott filter; 3 — a 5 mm thick fused porous plate and an electronic thermometer

После просушки испытуемый образец массой  $3,4 \pm 0,3$  г через верхний штуцер фильтра вносится в прибор. После этого в штуцер вставляется электронный термометр 3 со звуковой сигнализацией, срабатывающей при достижении заданного температурного порога. Испытание коррозионных отложений для оценки их пирофорных свойств производится путем подачи чистого кислорода через нижний штуцер змеевика в фильтр-воронку со скоростью 0,2–0,3 л/мин. Измерение и установление

скорости потока кислорода осуществляется дозировочным реометром.

Технический кислород из баллона очищается пропусканием через систему последовательно соединенных колонок, заполненных концентрированной  $H_2SO_4$ , твердыми гранулами NaOH и молекулярными ситами марки 4A.

*Процедура испытания образцов на пирофорность.* Перед испытанием образцы коррозионных отложений, находящиеся в склянках, закрытых притертыми пробками,

подвергали пробоподготовке: под током инертного газа аргона переносили в фарфоровую чашу, где также в атмосфере аргона посредством ступки измельчали до кашеобразного состояния. Следующий этап пробоподготовки представлял собой сушку образца. Для этого небольшую часть измельченного образца (около 4–5 г) посредством шпателя вносили в колбу, предварительно заполненную аргоном, но прежде ее дно застилали в 2–3 слоя фильтровальной бумагой для впитывания воды и остатков нефтепродукта, смачивающих образец. По истечению небольшого времени (20–30 мин) фильтровальную бумагу вынимали, колбу закрывали пробкой, через которую пропускали две стеклянные трубки. Через первую, достигающую до дна, подавался аргон, который, выходя через вторую, выводил пары воды и нефтепродукта. Во время пропускания аргона колбу с образцом нагревали на бане до 80 °С, постепенно увеличивая температуру до 100 °С. Сушку образцов проводили в течение 4 часов, после чего образец осторожно (в токе аргона) измельчали до порошкообразного состояния и пересыпали в прибор для испытания образца на пирофорность.

Аргон из баллона марки «А», применяемый при пробоподготовке образцов, предварительно очищали пропусканием через прибор «Поглотитель газов», состоящий из пяти последовательно соединенных стеклянных колонок с электрическим подогревом. Первая, четвертая и пятая колонки заполнены оксидом алюминия ( $Al_2O_3$ ) и молекулярными ситами марки 4А, которые служат для удаления примесей: воды, углекислого газа ( $CO_2$ ) и органических веществ. Вторая и третья колонка заполнены никелевым катализатором для очистки аргона от примесей кислорода.

Исследования образцов на пирофорную активность проводились при температурах среды от 10 до 95 °С. Для некоторых образцов обозначенный интервал был увеличен до 180 °С. Температурный режим испытания задавался термостатом. Так, 10–20 °С получали охлаждением воды льдом, а 20–95 °С — нагреванием дистиллированной воды. Температуру свыше 95 °С получали заменой воды в термостате на глицерин ( $t_{кип} = 290$  °С). Разность отметок в термостате и в приборе не превышала 1 °С.

Взаимодействие пирофорных соединений железа, содержащихся в коррозионных отложениях, с кислородом происходит с сильным разогреванием, поэтому подъем температуры в объеме образца выше температуры испытания (100–150 °С согласно инструкции) свидетельствует о его пирофорной активности. Для интервалов 10–95 °С, 95–145 °С и 145–180 °С температурный порог звуковой сигнализации задавали 100, 150 и 200 °С соответственно.

## Результаты

При выполнении работ первого этапа на пирофорную активность были проверены шесть образцов пирофорных отложений, отобранных с разных мест аварийного объекта после взрыва газозвушной смеси.

Результаты испытаний образцов пирофорных отложений приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1., все образцы были проверены на пирофорную активность при температурах от 10 до 180 °С. При этом саморазогрев образцов не наблюдался.

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что все исследуемые образцы, испытанные по методу Миннефтехимпромом СССР, в стан-

**Таблица 1**  
**Результаты испытаний образцов пирофорных отложений**  
 Table 1  
 Test results of sediment samples

Шифр образца The cipher of the sample	Образец Sample	Температура испытания, °С Test temperature, °C	Температура разогрева, °С Heating temperature, °C
Проба № 1 Sample № 1	Отложения с внутренней поверхности газоотводной линии РВС-6 Deposits from the inner surface of the RVS-6 gas discharge line	10–180 °C	—
Проба № 2 Sample № 2	Отложения с каре РВС-5000, № 5 Deposits from the RVC-5000 quarry, № 5	10–180 °C	—
Проба № 3 Sample № 3	Отложения, отобранные на подходе к РВС-5000, № 5 Sediments selected on the approach to RVS-5000, № 5	10–180 °C	—
Проба № 4 Sample № 4	Отложения с кровли РВС Deposits from the roof of the RV	10–180 °C	—
Проба № 5 Sample № 5	Отложения с сегмента обечайки светового люка Deposits from the skylight shell segment	10–180 °C	—
Проба № 6 Sample № 6	Отложения с фрагмента прокладки крышки светового люка Deposits from a fragment of the skylight cover gasket	10–180 °C	—

дартных условиях не проявили пирофорной активности.

*Испытание образцов отложений на пирофорность по модернизированному методу.* Модернизированный метод испытания коррозионных отложений на пирофорность имеет две существенные особенности. Первая из них заключается в отсутствии стадии пробоподготовки, т. е. сушка образца и испытание на пирофорность про-

водятся в одном сосуде (one-pot процесс). Также важной особенностью является определение активности пирофорных отложений посредством температуры их самовоспламенения, а не саморазогревания (как в предыдущем методе).

Образцы, находящиеся в склянках, закрытых притертыми пробками, под током инертного газа аргона переносили в фарфоровую чашу, где также в атмосфере аргона

посредством ступки измельчали до кашеобразного состояния. Далее небольшую часть измельченного образца (около 3 г) с помощью шпателя вносили в термостойкий сосуд цилиндрической формы, который затем закрывали пробкой с тремя отверстиями. В первое отверстие вставляли стеклянную трубку, доходящую до дна сосуда и подающую газ-окислитель — кислород. Во второе — электронный термометр со звуковой сигнализацией, срабатывающей при достижении заданного температурного порога. Третье отверстие оставляли пустым, тем самым обеспечивая выход кислорода. Испытание образцов отложений для оценки их пирофорных свойств производится путем подачи чистого кислорода через стеклянную трубку со скоростью

0,2–0,3 л/мин. Во время пропускания кислорода сосуд с образцом нагревали на керамической плитке от 20 до 240 °С. Все образцы были проверены на пирофорную активность при температурах испытания от 20 до 200 °С.

Результаты испытаний образцов пирофорных отложений по модернизированному методу приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2., все образцы в температурном режиме испытания от 20 до 200 °С проявили пирофорные свойства. Причем температура самовозгорания образцов для каждой пробы практически одинакова и варьируется в пределах погрешности эксперимента.

Наиболее низкую температуру самовоспламенения показали проба № 1 — 172 (168) °С

**Таблица 2**  
**Результаты испытаний образцов пирофорных отложений по модернизированному методу**  
 Table 2  
 Test results of sediment samples using the upgraded method

Шифр образца The cipher of the sample	Образец Sample	Температура самовоспламенения, °С Self-ignition temperature, °C
Проба № 1 Sample № 1	Отложения с внутренней поверхности газоотводной линии РВС-6 Deposits from the inner surface of the RVS-6 gas discharge line	172 (168)
Проба № 2 Sample № 2	Отложения с каре РВС-5000, № 5 Deposits from the RVC-5000 quarry, № 5	181 (185)
Проба № 3 Sample № 3	Отложения отобранные на подходе к РВС-5000, № 5 Sediments selected on the approach to RVS-5000, № 5	190 (187)
Проба № 4 Sample № 4	Отложения с кровли РВС Deposits from the roof of the RV	195 (191)
Проба № 5 Sample № 5	Отложения с сегмента обечайки светового люка Deposits from the skylight shell segment	177 (179)
Проба № 6 Sample № 6	Отложения с фрагмента прокладки крышки светового люка Deposits from a fragment of the skylight cover gasket	189 (193)

и проба № 5 — 1 772 (179) °С. Способность этих проб к самовоспламенению можно объяснить в основном содержащейся в них в большом количестве элементарной серы, а также присутствием сульфидов железа — наиболее реакционноактивных соединений по отношению к кислороду.

Проба № 2 самовоспламеняется в пределах температур 181–185 °С.

Проба № 3 показала пирофорную активность при 190 (187) °С.

Проба № 4 проявила пирофорность при температуре 195 (191) °С.

Температура самовоспламенения пробы № 6 зафиксирована при 189 (193) °С.

В условиях эксплуатации емкостей, осложненных образованием пирофорных отложений, при благоприятных условиях (достаточная толщина пирофорных отложений, прогрев крышки емкостей, достаточное (стехиометрическое) количество кислорода) прогрессирующий саморазогрев может привести к их самовоспламенению.

Преимущество испытания образцов на пирофорность по модернизированному методу заключается в том, что он значительно сокращает время проведения опытов, а ба-

зовая его часть не сильно отличается от метода Миннефтехимпрома СССР.

Поэтому представленный метод пригоден для определения температуры самовоспламенения различных твердых горючих материалов.

### Выводы

В статье показана несовершенство методики, которая рекомендована Миннефтехимпромом СССР. Благодаря проведенному исследованию можно более точно определить пирофорную активность отложений, образующихся в результате сероводородной коррозии на стенках резервуаров для хранения сернистых и высокосернистых нефтей и нефтепродуктов.

Разработан новый способ определения пирофорной активности, который отличается от известного тем, что упрощает процедуру подготовки образцов к использованию, а также сокращает время определения их пирофорности. Предложено определять пирофорную активность по температуре самовоспламенения отложений.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Эткинс П. Физическая химия. М. : Мир, 1980. Т. 1. 570 с.
2. Киселева И. А., Огородникова Л. П. Термохимия минералов и неорганических материалов. М. : Научный мир, 1997. 225 с.
3. Кудинов В. А., Карташов Э. М. Техническая термодинамика. М. : Высшая школа, 2000. 261 с.
4. Термические константы веществ : справочник : в 10 вып. / АН СССР ; ВИНТИ ; под ред. В. П. Глушко. М. : [б. и.], 1981. 10 вып. 441 с.
5. Термические константы неорганических веществ / Э. В. Брицке [и др.]. М. ; Л. : изд-во АН СССР, 1949. 1012 с.

6. Справочник по теплофизическим свойствам веществ / под ред. Н. Б. Варгафтика. М. : Энергоиздат, 1955. 487 с.
7. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М. : Наука, 1963. 372 с.
8. Варгафтик Н. Б. Теплопроводность газов и жидкостей. М. : изд-во стандартов, 1970. 412 с.

## REFERENCES

1. Atkins P. Physical Chemistry. M. : Mir, 1980. T. 1. 570 p.
2. Kiseleva I. A., Ogorodnikova L. P. Thermochemistry of minerals and inorganic materials. M. : Nauchny Mir, 1997. 225 p.
3. Kudinov V. A., Kartashov E. M. Technical Thermodynamics. M. Vysshaya Shkola, 2000. 261 p.
4. Thermal constants of substances : reference book : 10 issues / Academy of Sciences of the USSR ; VINITI ; edited by V. P. Glushko. M. : [b. i.], 1981. 10 issues. 441 p.
5. Thermal constants of inorganic substances / E. V. Britske et al. M. ; L. : ed. of the Academy of Sciences of the USSR, 1949. 1012 p.
6. Reference book on thermophysical properties of substances / ed. by N. B. Vargaftik. M. : Energoizdat, 1955. 487 p.
7. Vargaftik N. B. Reference book on thermophysical properties of gases and liquids. M. : Nauka, 1963. 372 с.
8. Vargaftik N. B. Thermal conductivity of gases and liquids. M. : edition of standards, 1970. 412 p.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Хафизов Ильдар Фанилевич**, д-р техн. наук, профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Уфимского государственного нефтяного технического университета (450064, Российская Федерация, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1); РИНЦ ID: 592403; Scopus Author ID: 25632404900; e-mail: ildar.hafizov@mail.ru

**Султанов Рифкат Мухатьярович**, д-р хим. наук, профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Уфимского государственного нефтяного технического университета (450064, Российская Федерация, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1); РИНЦ ID: 49775; Scopus Author ID: 6701679307; e-mail: sultanov55@mail.ru

**Спыну Евгений Андреевич**, аспирант кафедры пожарной и промышленной безопасности Уфимского государственного нефтяного технического университета (450064, Российская Федерация, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1); e-mail: pkrb@mail.ru

**Галиахметов Эмир Айратович**, аспирант кафедры пожарной и промышленной безопасности Уфимского государственного нефтяного технического университета (450064, Российская Федерация, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1); ResearcherID: rid10; e-mail: pkrb@mail.ru

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

**Ildar F. Khafizov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, The Department of Fire and Industrial Safety, Ufa State Petroleum Technical University (1 Kosmonavtov str., Ufa, 450064, Russian Federation); RSCI ID: 592403; Scopus Author ID: 25632404900; e-mail: ildar.hafizov@mail.ru

**Rifkat M. Sultanov**, Dr. Sci. (Chemical), Professor, The Department of Fire and Industrial Safety, Ufa State Petroleum Technical University (1 Kosmonavtov St., Ufa, 450064, Russian Federation); RSCI ID: 49775; Scopus Author ID: 6701679307; e-mail: sultanov55@mail.ru

**Evgeny A. Spynu**, Postgraduate student of the Department of Fire and Industrial Safety, Ufa State Petroleum Technical University (1 Kosmonavtov str., Ufa, 450064, Russian Federation); e-mail: pkpb@mail.ru

**Emir A. Galiakhmetov**, Postgraduate student at the Department of Fire and Industrial Safety of Ufa State Petroleum Technical University (1 Kosmonavtov St., Ufa, 450064, Russian Federation); ResearcherID: rid10; e-mail: pkpb@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2025  
Одобрено после рецензирования 04.03.2025  
Принята к публикации 14.03.2025