

УДК 620.194

О. Звірко, канд. техн. наук

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ СТАЛЕЙ ТРИВАЛО ЕКСПЛУАТОВАНИХ НАФТОСХОВИЩ

Резюме. Внаслідок тривалого контакту сталі Ст3сп нафтоосховища з агресивним експлуатаційним середовищем (підтоварною або конденсованою водою) суттєво знижується її корозійна тривкість. Виявлено відмінність корозійної та електрохімічної поведінки експлуатованої сталі Ст3сп різних ділянок нафтоосховища у підтоварній воді з резервуарів зберігання нафти різних НПЗ залежно від їх попереднього контакту з робочим середовищем різної агресивності. Встановлено, що нафто-водне середовище з межею розділу фаз характеризується найбільшою корозійною агресивністю, а нафто-водна емульсія – найменшою.

Ключові слова: корозійна тривкість, деградація, тривала експлуатація, середовище.

O. Zvirko

CORROSIVE RESISTANCE OF OIL TANKS STEELS AFTER LONG-TERM SERVICE

The summary. A conclusion is drawn, that corrosion resistant of tank steel St3S essentially decreased as a result of the long-term contact of steel with an aggressive service environment (residual or condensed water). The difference of corrosion and electrochemical behaviour of the exploited low carbon steel St3S from different zones of the oil storage tank depending on its prior contact with operating environment of various aggressiveness in residual water from the oil storage tanks of different refineries is detected. It is established that oil-water medium with phase boundary is characterized by the most corrosion activity and oil-water emulsion – by the lowest one.

Key words: corrosion resistance, degradation, long-term service, the environment.

Вступ. В Україні нафтобази укомплектовані в основному старіючими нафтоосховищами, що знаходяться в експлуатації вже понад 30–40 років. Значний відсоток резервуарів відпрацював свій проектний ресурс. Більшість резервуарів виготовлені з вуглецевих сталей та володіють недостатньою корозійною тривкістю, тому основною причиною погіршення їх експлуатаційних характеристик є корозія, яка спричиняється як зовнішніми (атмосферна корозія), так і внутрішніми (агресивний вплив експлуатаційного середовища) чинниками [1–4].

Найінтенсивніше кородує внутрішня поверхня резервуару. Руїнування резервуарів у результаті розвитку загальної, тобто рівномірної, корозії в практиці, як правило, не спостерігається. Але резервуари часто виходять з ладу внаслідок розвитку місцевих корозійних процесів, зокрема виразкової корозії [1]. Зношення експлуатованих вертикальних сталевих резервуарів в Росії складає 60–80 % [5], унаслідок чого аварії на нафтових резервуарах становлять 14,5 % від усіх аварій на об'єктах нафтової промисловості за період з 1998 до 2007 р. [6]. Тому виявлені численні корозійні пошкодження внутрішніх поверхонь резервуарів [2–4] загострюють проблему їх подальшої надійної та безпечної експлуатації.

Мета роботи – оцінити вплив тривалої експлуатації сталей резервуарів зберігання нафти на їх корозійну тривкість у водних та нафто-водних середовищах.

Матеріали та методики досліджень. Досліджували сталь Ст3сп демонтованого нафтового резервуару (РKN ORLEN S.A., Плоцьк, Польща) після близько 30 років його експлуатації. Зразки для корозійних та електрохімічних досліджень вирізували з різних ділянок резервуару залежно від середовища, з яким контактувала впродовж

експлуатації внутрішня поверхня конструкції (рис. 1): 1 – верхній пояс резервуару, який контактував з повітрям та конденсованою водою; 2 – середній пояс, який постійно контактував лише з нафтою; 3 і 4 – відповідно нижній пояс та дно резервуару, що постійно контактували лише з підтоварною водою. Зразки вирізували якомога ближче до внутрішньої поверхні резервуару, тобто поблизу контакту металу з середовищем. Для корозійних досліджень зразки виготовляли у формі пластин 20×30 мм завтовшки 3 мм, шліфованих по всіх поверхнях; для електрохімічних досліджень – циліндричної форми діаметром 4 мм, запресовані у фторопласт, робочою поверхнею служив торець зразка.



Рисунок 1. Схема вирізування зразків з різних ділянок (1, 2, 3, 4) нафтового резервуару після тривалої експлуатації

Швидкість корозії визначали гравіметричним методом після 168 год. експозиції. Корозійним середовищем слугувала підтоварна вода з нафтоосховищ Надвірнянського та Плоцького нафтопереробних заводів (НПЗ), хімічний склад підтоварних вод наведено в табл. 1. Дослідження здійснювали також у двофазному нафто-водному середовищі без перемішування (для оцінювання характеру корозійних пошкоджень на межі розділу фаз) та з безперервним перемішуванням магнітною

Таблиця 1. Хімічний склад підтоварних вод

Показник якості	Підтоварна вода		
	Плоцький НПЗ	Надвірнянський НПЗ (знесолена нафта)	
рН	6,5	6,7	
Мінералізація, мг/дм ³	5495,44	1828,36	
Загальна твердість, мг-екв/дм ³	15,25	0,88	
Тимчасова твердість, мг-екв/дм ³	0,84	0,88	
Катіони, мг-екв/дм ³	Na ⁺ +K ⁺	79,27	23,38
	Ca ⁺⁺	14,00	0,38
	Mg ⁺⁺	1,25	0,50
Аніони, мг-екв/дм ³	Cl ⁻	92,72	1,60
	SO ₄ ⁻	0,48	8,33
	HCO ₃ ⁻	0,84	12,60
	CO ₃ ⁻	0,48	1,72
Окислюваність перманганатна, мг О/дм ³	28,00	37,00	

мішалкою для формування стабільної водно-нафтової емульсії. У першому випадку зразки вміщували в середовище так, щоб одна половина зразка була у воді, а інша – в нафті. Температура корозійного середовища становила 20 ± 2 °С.

Поляризаційні потенціодинамічні криві знімали на потенціостаті ІРС-Pro у трьохелектродній термостатованій комірці зі швидкістю розгортки потенціалу 1 мВ/сек. Електрод порівняння – насичений хлорсрібний електрод, допоміжний – платиновий. Електрохімічні характеристики досліджуваної сталі (потенціал корозії $E_{кор}$, густину струму корозії $i_{кор}$, константи Тафеля a_k , a_a , b_k , b_a) визначали графоаналітичним методом. Поляризаційний опір R_p розраховували за рівнянням Стерна-Гірі [7]: $\Delta E/\Delta i = R_p = K/i_{кор}$, де $K = b_a \cdot b_k / [2,3 \cdot (b_a + b_k)]$ – константа, b_a і b_k – константи Тафеля анодної та катодної реакції.

Результати та обговорення. Аналіз корозійних пошкоджень нафтового резервуару після тривалої експлуатації. Візуальним обстеженням (рис. 2) поверхні сталі різних поясів демонтованого резервуару, що тривалий час (близько 30 років) експлуатувався, виявлено, що поверхня всіх досліджуваних ділянок покрита шаром продуктів корозії з доброю адгезією до основного металу. Сталь внутрішніх поверхонь корпусу резервуару піддана загальній корозії, а для матеріалу верхніх, нижніх поясів та дна характерні пітингова та виразкова корозії. Глибина пітінгів досягає кількох міліметрів. Такий характер корозійних пошкоджень на ділянках, які тривалий час контактували з підтоварною водою (нижні пояси та дно) або її конденсатом (верхні пояси) вказує на підвищену агресивність експлуатаційних середовищ.

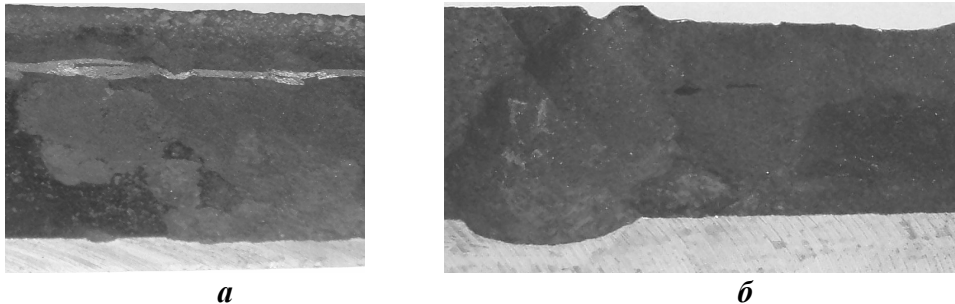


Рисунок 2. Загальний вигляд корозійних уражень внутрішньої поверхні ділянок резервуару:
а – 1, б – 3 ділянки

Уплив експлуатаційного середовища на корозійні ураження нафтосховища.

Середовище в кожному нафтовому резервуарі є специфічним, що зумовлено значними відмінностями в складі продукту, який зберігається (властивості та склад нафти, підтоварної води), рН середовища, температури довколишнього середовища, способі побудови та конструкції резервуару, а також наявністю різних допоміжних встановлених систем (наприклад, мішалки та/або нагрівних пристроїв всередині резервуару, покриття, системи електрохімічного захисту та ін.) [8, 9]. Хімічний склад підтоварних вод із різних нафтосховищ (табл. 1) відрізняється.

Корозія резервуарів зберігання нафти тісно пов'язана з наявністю води, наприклад, води, яка принесена з продуктом у вигляді емульсії, або конденсована з газової фази. Нафта знаходиться над шаром підтоварної води і тому насичена водою. Вміст води в нафті, як правило, низький та змінюється залежно від температури (50 ppm за температури 10 °С, 60 ppm за температури 21 °С, 80 ppm за температури 27 °С [8]). Вода постійно потрапляє в резервуар з кожним новим наповненням його продуктом і внаслідок конденсації з повітря та зумовлює електрохімічну природу корозії сталі корпусу резервуару.

Корозійна тривкість експлуатованої сталі СтЗсп у підтоварній воді (табл. 2) залежить від місця вирізки зразків (метал різних поясів резервуару характеризується різним опором корозії). Так, деградована сталь СтЗсп резервуару зберігання нафти, яка в процесі експлуатації контактувала з підтоварною водою (нижній пояс) або її конденсатом (верхній пояс) характеризується нижчою корозійною тривкістю у підтоварній воді порівняно зі сталлю середніх поясів резервуару, яка під час

експлуатації контактувала лише з нафтою та найменше зазнала агресивного впливу корозивного середовища (табл. 2).

Таблиця 2. Швидкість корозії (К) та глибинний показник корозії (П) деградованої сталі СтЗсп різних ділянок нафтового резервуару у корозивних середовищах

Ділянка резервуару	Підтоварна вода (Плоцький НПЗ)		Нафто-водна емульсія		Нафтоводне середовище з розділом фаз	
	К, мг/(м ² ·год)	П, мм/рік	К, мг/(м ² ·год)	П, мм/рік	К, мг/(м ² ·год)	П, мм/рік
1	28,0	0,031	12,2	0,014	59,0	0,066
2	13,2	0,015	11,9	0,013	50,0	0,055
3	28,5	0,032	12,4	0,014	66,0	0,074
4	22,5	0,025	12,2	0,014	58,0	0,065

В умовах активного перемішування нафто-водної емульсії відмінність між корозійною тривкістю сталі СтЗсп різних ділянок резервуару практично нівелюється (табл. 2) і швидкості корозії дослідженої сталі з різних ділянок у даному середовищі є суттєво нижчими, ніж у підтоварній воді, що зумовлено інгібуючою дією нафти.

Нафто-водне середовище з розділом фаз є агресивнішим порівняно з підтоварною водою та нафто-водною емульсією (табл. 2). Це відбувається внаслідок того, що у середовищі вуглеводень – вода метал частково змочується водою і утворюється тонкий шар води між металом та органічною фазою. Тут діє ефект “тонкого шару” електроліту, який полягає у затягуванні тонкого шару підтоварної води під шар нафти та інтенсифікації корозійних процесів на межі розділу фаз нафта–вода. Деградована сталь характеризується вищою корозійною активністю, тому на сталевих зразках з ділянок, які в процесі експлуатації швидше кородували (верхній, нижній пояс та дно резервуару), спостерігається інтенсивніше затягування підтоварної води під нафтову фазу (рис. 3). Середня товщина водної плівки становить $3 \cdot 10^{-4}$ см [10]. Розчинність кисню в органічній фазі (60...70 ppm) вища, ніж у водній фазі (8 ppm) [10], утворюється своєрідна електрохімічна комірка з різною аерацією, анодна ділянка утворюється у водній фазі, а катодна – у вуглеводневій. Кисень, як правило, не міститься в нафті, проте він абсорбується нафтою з газової фази впродовж зберігання. Концентрація кисню в нафті залежить від його розчинності, кількості повітря в газовій фазі, природного перемішування або дифузії в нафті [8, 10].

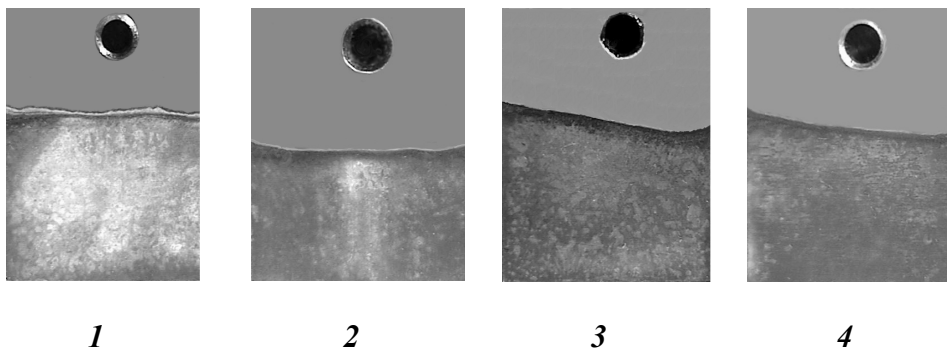


Рисунок 3. Особливості корозії експлуатованої сталі СтЗсп різних ділянок резервуару (1, 2, 3, 4) у двофазній системі нафта-вода з межею розділу фаз

Високі швидкості корозії властиві нижній частині резервуару внаслідок акумулювання на дні підтоварної води [8–12], яка зумовлює електрохімічну природу корозії сталі. Метал дна резервуарів, як правило, електрохімічно неоднорідний, і в присутності електроліту окремі частини листів, володіючи різними потенціалами, утворюють гальванопари, які є джерелами електрохімічної корозії днищ. Інтенсивність корозійного руйнування днищ збільшується, коли в пластових водах міститься сіль магнію (табл. 1), яка при гідролізі утворює хлоридну кислоту, що суттєво прискорює процес руйнування днищ. Локальній корозії дна та нижнього поясу резервуару сприяють також відкладення шламу, які утворюють шар на дні резервуару дуже нерівномірний по товщині, так, в резервуарі діаметром 55,0 м в Едмонтоні, Канада, після близько 10 років експлуатації було виявлено накопичення близько 1670 м³ відкладів шаром різної товщини від 25 см до понад 2,5 м [13].

Суттєве погіршення корозійної тривкості експлуатованої сталі СтЗсп, спричинене деградацією металу нафтохранища в процесі його тривалої експлуатації, підтверджується її електрохімічною поведінкою. Сталь резервуару у підтоварних водах з нафтохранищ Плоцького та Надвірнянського НПЗ знаходиться в активному стані (рис. 4). Такі електрохімічні параметри (табл. 3), як потенціал корозії, густина струму

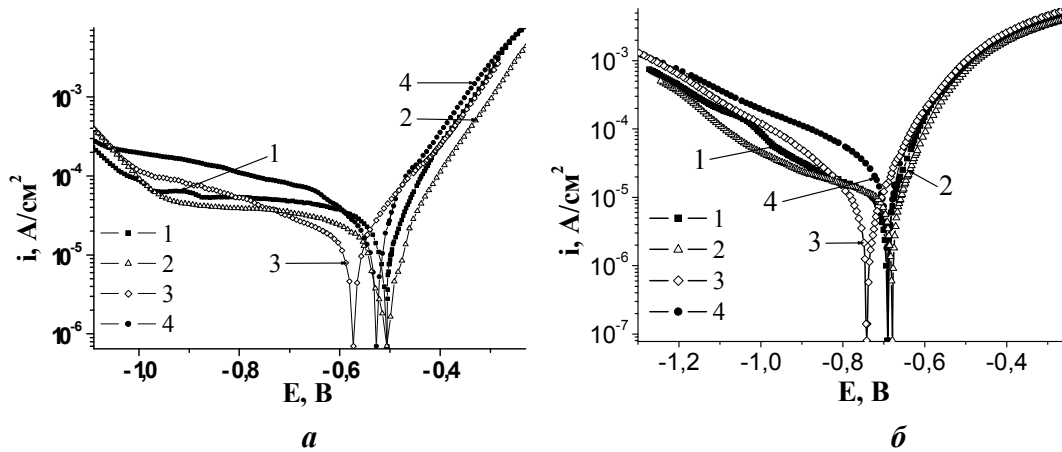


Рисунок 4. Поляризаційні криві сталі СтЗсп різних ділянок нафтового резервуару (1, 2, 3, 4) у підтоварній воді з нафтохранища Плоцького НПЗ (а) та з нафтохранища знесоленої нафти Надвірнянського НПЗ (б) корозії, поляризаційний опір, константи Тафеля для сталі з різних ділянок резервуару є чутливими до корозійної деградації металу та корелюють із корозійною тривкістю металу цих ділянок. Найбільш від’ємні потенціали корозії (-0,57 В та -0,74 В) та найнижчі поляризаційні опори (0,33 Ом·м² та 0,55 Ом·м²) відповідно у підтоварній воді з нафтохранищ Плоцького та Надвірнянського НПЗ характерні для сталі нижнього поясу резервуару, яка у процесі експлуатації контактувала з підтоварною водою, а найбільш корозійно тривким є матеріал середнього поясу резервуару, що в процесі експлуатації контактував з найменш агресивним середовищем, а саме, нафтою. Густина струму корозії сталі середнього поясу резервуару (ділянка 2) у досліджених середовищах у 2,6–3 рази нижча, ніж сталі нижнього поясу резервуару. Нахили тафелівських ділянок катодної та анодної кривої на сталі ділянки 2 мають найвищі значення, тобто корозійний процес протікає на даній сталі з найвищим поляризаційним опором.

Таблиця 3. Електрохімічні параметри сталі СтЗсп різних ділянок нафтового резервуару у підтоварній воді з нафтохранища Плоцького НПЗ (чисельник) та Надвірнянського (знаменник)

Ділянки	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^6, \text{А/см}^2$	Константи Тафеля, В				$R_p, \text{Ом} \cdot \text{м}^2$
			$-b_k$	b_a	$-a_k$	$-a_a$	
1	0,51 / 0,69	6,7 / 3,8	0,16 / 0,16	0,13 / 0,12	0,61 / 0,78	0,43 / 0,62	0,47 / 0,79
2	0,49 / 0,68	3,3 / 1,7	0,17 / 0,20	0,17 / 0,14	0,63 / 0,80	0,41 / 0,61	1,12 / 2,11
3	0,57 / 0,74	8,6 / 5,1	0,14 / 0,14	0,12 / 0,12	0,64 / 0,86	0,49 / 0,67	0,33 / 0,55
4	0,53 / 0,69	7,3 / 4,0	0,15 / 0,15	0,12 / 0,13	0,60 / 0,77	0,48 / 0,62	0,40 / 0,76

Підтоварна вода з резервуару знесоленої нафти Надвірнянського НПЗ є менш корозійно активною, ніж вода з нафтового резервуару Плоцького НПЗ, а саме: поляризаційний опір сталі ділянки 2 у воді з Надвірнянського НПЗ в 1,9, а сталі ділянки 3 – в 1,7 раза вищий, ніж опір сталі цих ділянок у воді Плоцького НПЗ, хоч значення стаціонарного потенціалу сталі резервуару у підтоварній воді з Надвірнянського НПЗ є більш від’ємні. Це, очевидно, пов’язано з наявністю у воді з резервуару Надвірнянського НПЗ екстрагованих з нафти компонентів, які інгібують корозію сталі. Отримані дані узгоджуються з гравіметричними дослідженнями.

Висновки. Встановлено різну корозійну тривкість у підтоварній воді сталі СтЗсп тривало експлуатованого резервуару зберігання нафти залежно від середовища контакту з металом упродовж його тривалої експлуатації: найнижчі швидкості корозії властиві ділянкам, які контактували лише з нафтою, а найвищі – ділянкам, що контактували з підтоварною водою. Найбільш корозійно агресивним середовищем є система нафта–підтоварна вода з розділом фаз, а найменш – нафто-водна емульсія, швидкості корозії у підтоварній воді займають проміжні значення.

Література

1. Коррозия и защита химической аппаратуры [Текст]. – Т. 9. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность; под ред. А.М. Сухотина, А.В. Шрейдера и Ю.И. Арчакова. – Л.: Химия, 1974. – 576 с.
2. Захаров, Н.М. Рекомендации по повышению надежности стального вертикального цилиндрического резервуара [Текст] / Н.М. Захаров, Ю.А. Бахарев // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”. – 2006. <http://www.ogbus.ru>.
3. Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel / A. Zagórski, H. Matysiak, O. Tsyurulnyk, et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – № 3. – С. 113–117.
4. Moidek A. Wykonawstwo robót antykorozyjnych na zbiornikach magazynowych w aspekcie najnowszych uregulowań prawnych / A. Moidek // Ochrona przed korozją, 11A, 2002. – S. 26–36.
5. Кондрашова, О.Г. Причинно-следственный анализ аварий вертикальных стальных резервуаров [Текст] / О.Г. Кондрашова, М.Н. Назарова // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”. – 2004. <http://www.ogbus.ru>.
6. Давыдкин, С.А. Анализ аварий на объектах нефтегазовой промышленности [Текст] / С.А. Давыдкин, А.Ю. Намычкин. <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2007-6/06-06-07.ttb.pdf>
7. Шрайер, Л.Л. Коррозия: справочник / Л.Л. Шрайер. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
8. Foroulis Z.A. Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry / Z.A. Foroulis // Werkstoffe und Korrosion. – 1982. – 33. – P. 121–131.

9. Саакян, Л.С. Защита нефтегазопромышленного оборудования от коррозии [Текст] / Л.С. Саакян, А.П. Ефремов А.П. – М.: Недра, 1982. – 227 с.
10. Groysman G. Study of Corrosion of Mild Steel in Mixtures of Petroleum Distillates and Electrolytes / G. Groysman, N.A. Erdman // Corrosion, XII, 2000. – P. 1266–1271.
11. Groysman A. Corrosion of Aboveground Fuel Storage Tanks / A. Groysman // Materials Performance. – 2005. – Vol. 44, No. 9. – P. 44–48.
12. Гоник, А.А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения [Текст] / А.А. Гоник. – М.: Недра, 1976. – 189 с.
13. Heath G.M. Paraffinic sludge reduction in crude oil storage tanks through the use of shearing and resuspension / G.M. Heath, R.A. Heath, Z. Dunder // Proc., Int. Conf. "Design, Inspection, Maintenance and Operation of Cylindrical Steel Tanks and Pipelines", Prague, Czech Republic, 8.-11. Oct. 2003.

Отримано 24.03.2011 р.