

УДК 621.642.39:620.193:620.17

## КОРОЗИЯ ТА КОРОЗИЙНО-МЕХАНІЧНЕ РУЙНУВАННЯ СТАЛІ РЕЗЕРВУАРА СИРОЇ НАФТИ

Д. Ю. ПЕТРИНА<sup>1</sup>, В. М. ГОГОЛЬ<sup>1</sup>, Ю. Д. ПЕТРИНА<sup>1</sup>,  
О. І. ЗВІРКО<sup>2</sup>, Ю. М. НИКИФОРЧИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено вплив тривалої експлуатації сировинного нафтового резервуара РВС-1000 на корозійну тривкість, опір корозійно-механічному руйнуванню та схильність до крихкого руйнування сталі СтЗсп різних ділянок стінки та дна конструкції. Найгірші характеристики властиві металу, який упродовж експлуатації постійно контактував з підтоварною чи конденсованою водою. Проаналізовано агресивну дію підтоварних вод надвірянської та рожнятівської нафти, які використовують на ПАТ “Нафтохімік Прикарпаття”, на корозію і тріщиностійкість сталі.

**Ключові слова:** тривала експлуатація, корозія, резервуар, деградація, сира нафта, підтоварна вода.

Упродовж останніх років особлива увага приділяється забезпеченню належного функціонування великоємних нафтоосховищ та спорудженню нових для підвищення енергетичної безпеки створенням стратегічного резерву нафти та нафтопродуктів. Значний відсоток нафтових резервуарів, що експлуатуються в Україні, вже відпрацював свій проектний ресурс, тому кількість аварій на резервуарах щороку зростає [1]. Основною причиною погіршення їх експлуатаційних характеристик є корозія, оскільки резервуари, зазвичай, виготовляють з корозійно уразливих вуглецевих сталей.

Сталевий циліндричний вертикальний резервуар типу РВС з відносно тонкими стінками особливо небезпечний об’єкт, у першу чергу через корозійні процеси на внутрішній поверхні, що спричиняють стоншення його стінок, глибокі виразки та корозійно-механічне руйнування [1–4]. Хоч нафту можна вважати корозійно неактивною, проте деякі її складники можуть інтенсифікувати корозію та корозійно-механічне руйнування, коли перейдуть у водну фазу, яка збирається на дні резервуара та конденсується на його внутрішній поверхні вище рівня нафтопродуктів та на покривці [5]. Ці середовища можуть також слугувати джерелом наводнювання сталі в об’ємі стінки і тоді її стан зазнаватиме експлуатаційних змін вже через сумісну дію робочих напружень і водню [6]. Дослідження останніх років показують, що пластичний у вихідному стані такий метал внаслідок експлуатаційної деградації стає схильним до корозійного і водневого розтріскування та корозійної втоми [7–9]. Тому вивчення корозійних і корозійно-механічних властивостей сталей тривало експлуатованих нафтових резервуарів, зокрема, з урахуванням агресивної дії окремих складників нафти, важливе для прогнозування їх довговічності. Зазначимо також, що такі дослідження можна вважати модельними і для розуміння механізму експлуатаційної деградації сталей, пов’язаного з корозійними процесами на внутрішній поверхні нафтопроводів [10].

---

Контактна особа: В. М. ГОГОЛЬ, e-mail: gogol2612@gmail.com

**Методичні особливості експериментальних досліджень.** Експерименти виконані на сталі СтЗсп демонтованого після 40 років експлуатації вертикального резервуара РВС-1000 (місткістю 1000 м<sup>3</sup>) для зберігання сирої нафти за температури до 60°C. Крім того, використано метал і після 32 років експлуатації, вирізаний з цього резервуара під час його капітального ремонту, та метал у стані постачання.

Зразки вирізали з різних ділянок резервуара якнайближче до його внутрішньої поверхні подібно як під час досліджень резервуара для зберігання товарної нафти [5, 7], а саме: верхнього поясу, який постійно контактував упродовж експлуатації з повітрям і водним конденсатом (ділянка 1); середнього, який постійно контактував з нафтою (ділянка 2); нижнього (ділянка 3); дна (ділянка 4). Ділянки 3 та 4 постійно контактували упродовж експлуатації з підтоварною водою.

Швидкість корозії (ваговий  $K$  та глибинний показники  $P$ ) визначали гравіметричним методом [11] за експозиції 168 h. Оцінювали також швидкість корозії металу, попередньо пластично деформованого розтягом до напруження  $\sigma = 420$  МПа. Корозивним середовищем слугували підтоварні води нафти, які постачали з нафтогазовидобувних управлінь міст Надвірної та Рожнятова на ПАТ “Нафтохімік Прикарпаття” та відрізнялися за своїм складом (табл. 1).

**Таблиця 1. Характеристики нафти**

Характеристики	Нафта	
	надвірнянська	рожнятівська
Густина при 20°C, kg/m <sup>3</sup>	887,4	838,0
Вміст води, vol. %	2,0	5,2
Вміст хлористих солей, mg/dm <sup>3</sup>	165,0	478,2
Вміст сірки, mass. %	0,50	0,46
Вміст механічних домішок, mass. %	0,05	0,04
В'язкість кінематична при 50°C, mm <sup>2</sup> /s	4,5	3,4
Температура застигання, °C	-5	<-22
Фракційний склад:		
початок кипіння, °C	83	73
до 100°C википає, vol. %	4	8
до 120°C википає, vol. %	8	14
до 180°C википає, vol. %	20	25
до 240°C википає, vol. %	36	38
до 360°C википає, vol. %	60	62
Залишок, vol. %	38	36
Втрати, vol. %	2	2

Визначали характеристики міцності і пластичності, ударну в'язкість  $KCV$ , короткочасну тріщиностійкість  $\delta_c$ , швидкість росту втомної тріщини  $da/dN$  та корозійно-циклічну тріщиностійкість сталі. Відсоток в'язкої складової  $B$  у зламі визначали згідно з методикою [12], а характеристики тріщиностійкості – з урахуванням методичних рекомендацій [13, 14] на балкових зразках розміром 4×18×140 mm з боковою тріщиною, які для визначення  $\delta_c$  навантажували зосере-

дженем згином, а для  $da/dN$  – консольним згином за частоти 10 Hz на повітрі та 0,3; 1 і 10 Hz у корозивному середовищі.

**Результати експериментальних досліджень та їх обговорення.** Швидкість корозії сталі різних ділянок резервуара дещо відрізнялася (табл. 2), при цьому метал, який під час експлуатації контактував лише з нафтою (ділянка 2), має найвищу корозійну тривкість, тоді як для сталі нижнього та верхнього поясів та дна резервуара, які контактували з підтоварною водою або конденсатом, вона у два рази нижча – ці закономірності аналогічні виявленим для резервуара зберігання товарної нафти [5, 7]. Оскільки зразки для корозійних досліджень вирізали з об'єму листового матеріалу, то відмінності у корозійних властивостях слід пов'язувати з експлуатаційною деградацією металу, інтенсивність якої залежала від агресивності середовища, з яким він контактував за тривалої експлуатації. Очевидно також, що ця агресивність пов'язана з його наводнювальною здатністю, тобто метал деградував під час експлуатації за сумісної дії водню та робочих напружень. Відомо [1], що вода, яка осідає чи конденсується з нафти, акумулює в собі корозивно-агресивні складники, що спричиняє інтенсивну не тільки корозію, але і наводнювання.

**Таблиця 2. Швидкість корозії ( $K$ ,  $\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  і  $P$ ,  $\text{mm}/\text{year}$ ) сталі різних ділянок експлуатованого (32 роки) нафтового резервуара у підтоварних водах (у чисельнику) та після попередньої пластичної деформації (у знаменнику)**

Ділянка резервуара	Підтоварна вода з нафт			
	надвірнянської		рожнятівської	
	$K$	$P$	$K$	$P$
1	24,2 / 35,1	0,027 / 0,039	28,7 / 37,2	0,032 / 0,041
2	11,7 / 30,7	0,013 / 0,034	14,3 / 33,7	0,016 / 0,038
3	25,1 / 35,2	0,028 / 0,039	29,6 / 37,7	0,033 / 0,042
4	20,6 / 32,2	0,023 / 0,036	25,1 / 35,2	0,028 / 0,039

Окремого аналізу заслуговує експлуатаційна деградація металу верхнього поясу резервуара, оскільки його стінка в цьому місці не зазнає навантаження від тиску нафтопродукту. Тому, якщо нехтувати іншими можливими причинами створення механічних напружень (власна вага, вітрове навантаження тощо), то виявляється, що лише наводнювання достатньо для експлуатаційної деградації сталі, тобто тут реалізується механізм воднем спричиненого розтріскування [1]. Це означає, що наводнювання настільки інтенсивне, що викликає в об'ємі металу значні внутрішні напруження, які сумісно з воднем і є чинниками деградації сталі.

Встановлено, що підтоварна вода рожнятівської нафти корозивно агресивніша порівняно з надвірнянською. Це можна пов'язати з більшим вмістом води та хлористих солей у рожнятівській нафті (див. табл. 1), внаслідок чого утворюється експлуатаційне середовище з вищою агресивністю (солі переходять у водну фазу та сприяють зниженню її рН). На основі фракційного складу нафт можна припустити, що рожнятівській нафті властивий дещо вищий вміст парафінів та смол, а за їх осідання підкислюється водне середовище у потрісканих відкладах, що створює умови для наводнювання сталі [1]. Для зменшення негативного впливу асфальтосмолопарафінових відкладень на технологічність транспортування та зберігання нафти її підігривають (до 60°C) [15], що, своєю чергою, теж інтенсифікує корозію та наводнювання сталі. Звідси слід очікувати також і сильнішої деградації сталі під час зберігання рожнятівської нафти у резервуарі.

Дослідження впливу попереднього пластичного деформування на  $K$  сталі різних ділянок резервуара (табл. 2) підтвердили відому закономірність пришвидшення таким чинником корозії металів. Очевидно, саме такі значення  $K$  слід використовувати для прогнозування інтенсивності корозії внутрішньої поверхні резервуара в реальних умовах експлуатації, оскільки технологія виготовлення його стінки передбачає пластичне деформування листового матеріалу. Зазначимо, що за деформованого стану металу істотно зменшуються відмінності у швидкості корозії для різних ділянок резервуара. Це, очевидно, пов'язано з подібністю змін стану металу, з одного боку, за інтенсивного пластичного деформування, а з іншого – за експлуатаційних навантажень.

Характеристики опору крихкому руйнуванню набагато чутливіші для оцінювання експлуатаційної деградації сталі резервуара. Ударна в'язкість (рис. 1, крива 1), якщо порівняти не експлуатований та експлуатований 32 і 40 років метал, відрізняється майже у два рази (вона менша за тривалішої експлуатації). Зазначимо, що зміна механічних властивостей, для прикладу, у два рази, вважається кардинальною, тоді як така ж зміна швидкості корозії – менш істотною. Зменшення  $KCV$  супроводжується зниженням енергоємності руйнування, про що свідчить фрактографічний аналіз – зі збільшенням експлуатаційної деградації сталі відсоток в'язкої складової у зламі зменшується, що слугує додатковою ознакою окрихчення металу (рис. 1, крива 2).

Експлуатованій впродовж 40 років сталі різних ділянок резервуара теж властива різна ударна в'язкість. Так, найбільшим значенням  $147 \text{ J/cm}^2$  характеризується сталь середньої ділянки 2, яка контактувала впродовж експлуатації тільки з нафтою, а найменшим ( $67 \text{ J/cm}^2$ ) – сталь нижньої ділянки 3; ділянки 1 і 4 – відповідно  $73$  та  $90 \text{ J/cm}^2$ . Зазначимо кореляцію між результатами випроб на корозію та ударну в'язкість: меншим значенням  $K$  відповідають нижчі рівні  $KCV$ . Таким чином, внаслідок експлуатації не тільки інтенсифікуються корозійні процеси, що полегшують утворення концентраторів напружень корозійного походження, але і знижується енергоємність руйнування, що посилює ризик неконтрольованого крихкого руйнування конструкції.

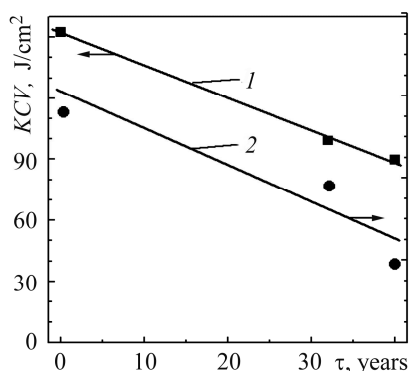


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Вплив терміну експлуатації  $\tau$  нафтового резервуара на  $KCV$  (1) та відсоток в'язкої складової  $B$  (2) у зламі сталі його дна.

Fig. 1. The effect of the service life  $\tau$  of the crude oil tank on  $KCV$  (1) and the ductile fracture percentage  $B$  (2) of its bottom steel.

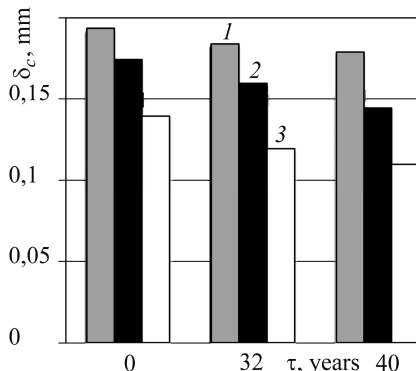


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Вплив терміну експлуатації  $\tau$  нафтового резервуара на  $\delta_c$  сталі його дна за випробування на повітрі (1), у підтоварних водах надвірнянської (2) та рожнятівської (3) нафти.

Fig. 2. The effect of the service life  $\tau$  of the crude oil tank on  $\delta_c$  of its bottom steel under testing in air (1) and in the residual waters of Nadvirna (2) and Rozhnyativ (3) oils.

Випроботи на статичну тріщиностійкість з використанням підходів нелінійної механіки руйнування підтвердили загальні закономірності експлуатаційної деградації сталі (рис. 2): експлуатованому 40 років металу властивий найнижчий рівень  $\delta_c$ . Водночас виявлено деяке зниження тріщиностійкості у підтоварній воді, яке загалом не властиве пластичним сталям. Оскільки цей ефект відчутний для експлуатованих сталей, можна припустити, що в них сталися зміни, які спричиняють субкритичне підростання тріщини під час активного навантаження зразка. Провокувати таке підростання може розвинута під час експлуатації розсіяна пошкодженість в об'ємі стінки чи дна резервуара. Зазначимо, що інтенсивність прояву цього ефекту залежить і від складу корозивного середовища: агресивніша в плані корозії рожнятівська підтоварна вода сильніше вплинула на  $\delta_c$ . Оскільки суто корозійний чинник вважати відповідальним за це не варто через малий час його дії, то залишається адсорбційний та водневий механізми зниження короткочасної тріщиностійкості.

Випроботи на циклічну тріщиностійкість з побудовою залежностей швидкості росту тріщини  $da/dN$  від розмаху коефіцієнта інтенсивності напружень  $\Delta K$  реалізували на зразках, вирізаних з дна резервуара після сорокарічної експлуатації (рис. 3). Загалом корозивне середовище прискорює втомне руйнування, однак порогові значення  $K_{th}$ , визначені за частоти 10 Hz, відрізняються незначно. Очевидно, тут проявилася його дія у протилежних напрямках: з одного боку, пришвидшення кінетики руйнування через агресивний вплив корозивного середовища, а з іншого, її сповільнення завдяки закриттю втомної тріщини та затупленню її вершини [16]. За вищих значень  $\Delta K$  прояв останніх нівелюється і помітніший агресивний вплив середовищ. Зниження частоти навантаження призводило до істотного зростання  $da/dN$ .

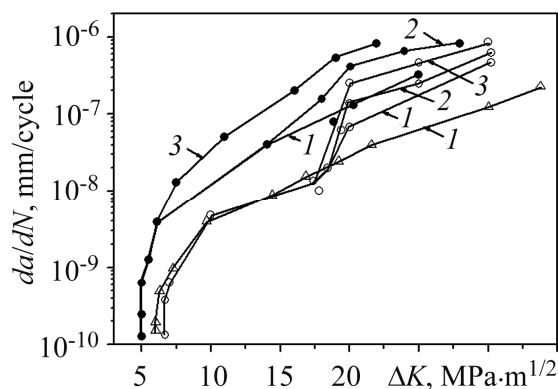


Рис. 3. Залежності  $da/dN$ – $\Delta K$  деградованої впродовж 40 років сталі дна резервуара за випробувань на повітрі ( $\Delta$ ) та в середовищах підтоварних вод надвірнянської ( $\circ$ ) і рожнятівської ( $\bullet$ ) нафт за частот навантаження: 1 – 10 Hz; 2 – 1; 3 – 0,3 Hz.

Fig. 3. Dependences  $da/dN$ – $\Delta K$  of the tank bottom steel degraded during 40 years under testing in air ( $\Delta$ ) and in residual water environments of Nadvirna ( $\circ$ ) and Rozhnyativ ( $\bullet$ ) oils at loading frequencies: 1 – 10 Hz; 2 – 1; 3 – 0,3 Hz.

властивості тривало експлуатованого металу. Таким чином, підтоварна вода через свою наводнювальну здатність проявляє агресивну дію у двох напрямках – посилює експлуатаційну деградацію металу резервуара, ймовірно, через інтенсив-

Підтоварна вода рожнятівської нафти виявилася агресивнішою за надвірнянську і в пришвидшенні втомного росту тріщини. З іншого боку, за випробувань у воді надвірнянської нафти помітні “стрибки” росту тріщини при  $\Delta K \sim 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , які свідчать, очевидно, про схильність інтенсивно деградованої сталі до корозійного розтріскування за водневим механізмом внаслідок впливу корозивного середовища. Тому визначене за найнижчої частоти навантаження на порядок і більше пришвидшення росту тріщини можна пояснити тільки проявом водневого механізму. Отже, різницю в агресивності двох корозивних середовищ слід пов'язувати з відмінностями їх наводнювальної здатності. Звідси слід пояснювати й інші ефекти впливу підтоварної води на механічні

фікацію розсіяної пошкодженості, що полегшує утворення тріщиноподібних макродефектів, а з іншого боку, прискорює їх розвиток до критичних розмірів, що порушує цілісність конструкції.

## ВИСНОВКИ

Тривала експлуатація сировинного резервуара спричинила суттєве зниження корозійної тривкості, ударної в'язкості та тріщиностійкості його сталі, яке пов'язане, очевидно, з наводнювальною здатністю конденсованої та підтоварної вод. Виявлено схильність деградованої сталі дна резервуара до корозійного розтріскування за водневим механізмом. Вищою корозивною агресивністю і, відповідно, наводнювальною здатністю, відзначилась підтоварна вода рожнятівської нафти порівняно з водою надвірнянської нафти, що зумовлено відмінностями у їх складі.

*РЕЗЮМЕ.* Установлено влияние длительной эксплуатации сырьевого нефтяного резервуара РВС-1000 на коррозионную стойкость, сопротивление коррозионно-механическому разрушению и склонность к хрупкому разрушению стали СтЗсп разных участков стенки и дна конструкции. Наихудшие характеристики свойственны металлу, который в течение эксплуатации постоянно контактировал с подтоварной или конденсированной водой. Проанализировано агрессивное воздействие подтоварных вод надвирнянской и рожнятовской нефтей, используемых на ПАО “Нефтехимик Прикарпатья”, на коррозию и трещиностойкость стали.

*SUMMARY.* The effect of long-term exploitation of crude oil tank PBC-1000 on corrosion resistance, corrosion-mechanical fracture resistance and susceptibility to brittle fracture of СтЗсп steel of wall and floor construction different areas was established. The metal which was in a continuous contact during operation with residual or condensed water had the worst characteristics. The aggressive action of residual waters from Nadvirna and Rozhnyativ oils used at JSC “Naftokhimik Prykarpattya” on corrosion and crack growth resistance of steel was analyzed.

1. Крижанівський Є. І., Никифорчин Г. М. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: наук.-техн. пос. в 3-х т. / Під ред. В. В. Панасюка. – Т. 2: Деградація нафтопроводів і резервуарів та її запобігання. – Івано-Франківськ: Вид-во Івано-Франк. нац. техн. ун-ту нафти і газу, 2011. – 447 с.
2. Алиев Р. А. Сооружение и ремонт газонефтепроводов, газохранилищ и нефтебаз. – М.: Недра, 1987. – 272 с.
3. Крижанівський Є. І., Никифорчин Г. М., Звірко О. І. Корозійно-воднева деградація та протикорозійний захист резервуарів зберігання нафти // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2011. – № 2 (39). – С. 5–18.
4. Розенштейн И. М. Аварии и надежность стальных резервуаров. – М.: Недра, 1995. – 254 с.
5. Звірко О., Загурський А. Корозійні та електрохімічні властивості сталі експлуатованих нафтових резервуарів у залишковій воді // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 44, № 1. – С. 104–108.

(Zvirko O. and Zagorski A. Corrosion and electrochemical properties of the steel of exploited oil tanks in bottom water // Materials Science. – 2008. – 44, № 1. – P. 126–132.)

6. Вплив експлуатації сталі Х52 на корозійні процеси у модельному розчині газового конденсату / О. Т. Цирульник, З. В. Слободян, О. І. Звірко, М. І. Греділь, Г. М. Никифорчин, Д. Габетта // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 44, № 5. – С. 29–37.

(Tsyurulnyk O. T., Slobodyan Z. V., Zvirko O. I., Hredil M. I., Nykyforchyn H. N., and Gabetta D. Influence of operation of Kh52 steel on corrosion processes in a model solution of gas condensate // Materials Science. – 2008. – 44, № 5. – P. 619–629.)

7. Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel / A. Zagorski, H. Matysiak, O. Tsyurulnyk, O. Zvirko, H. Nykyforchyn, K. Kurzydowski // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – 40, № 3. – С. 113–117.

(Zagorski A. A., Matysiak H., Tsyurulnyk O., Zvirko O., Nykyforchyn H., and Kurzydowski K. Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel // Materials Science. – 2004. – 40, № 3. – P. 421–427.)

8. *Nykyforchyn H. M., Kurzydowski K.-J., and Lunarska E.* Hydrogen degradation of steels under long-term in-service conditions // In: *Environment-Induced Cracking of Materials* / Eds.: S. A. Shipilov, R. H. Jones, J.-M. Olive, R. B. Rebak. Prediction, Industrial Developments and Evaluations. – Amsterdam: Elsevier, 2008. – Vol. 2. – P. 349–361.
9. *Никифорчин Г. М., Цирульник О. Т.* Особливості експлуатаційної деградації конструкційних сталей “в об’ємі” за дії агресивних середовищ // *Проблеми прочності.* – 2009. – № 6. – С. 79–94.  
(*Nykyforchyn H. M. and Tsyryl'nyk O. T.* Specific features of the in-service bulk degradation of structural steels under the action of corrosive media // *Strength of Materials.* – 2009. – **41**, № 6. – P. 651–663.)
10. *Експлуатаційне окрихчення сталі магістрального нафтопроводу / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, О. І. Звірко, Д. Ю. Петрина // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2004. – **40**, № 2. – С. 125–126.  
(*Tsyryl'nyk O. T., Nykyforchyn H. M., Zvirko O. I., and Petryna D. Yu.* Embrittlement of the steel of an oil-trunk pipeline // *Materials Science.* – 2004. – **40**, № 2. – P. 302–304.)
11. *Розенфельд И. Л., Жигалова К. А.* Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1966. – 346 с.
12. *ГОСТ 30456-97.* Металлопродукция. Прокат листовой и трубы стальные. Методы испытания на ударный изгиб. – Минск: Изд-во стандартов, 1999. – 7 с.
13. *ГОСТ 25.506-85.* Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 62 с.
14. *РД 50-345-82.* Методические указания. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при циклическом нагружении. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 96 с.
15. *Мазена Б. А.* Парафинизация нефтесборных систем и промышленного оборудования. – М.: Недра, 1996. – 182 с.
16. *Никифорчин Г. М.* Прояв водневої та низькотемпературної крихкості в припороговій циклічній тріщиностійкості матеріалів // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2002. – **38**, № 4. – С. 5–16.  
(*Nykyforchyn H. M.* Manifestation of hydrogen and low-temperature brittleness in near-threshold cyclic crack resistance of materials // *Materials Science.* – 2002. – **38**, № 4. – P. 471–483).

*Одержано 25.06.2015*