

УДК 620.194: 620.197

ЕКСПЛУАТАЦІЙНА ДЕГРАДАЦІЯ СТАЛЕЙ МАГІСТРАЛЬНИХ НАФТОПРОВІДІВ ТА ЇХ ІНГІБІТОРНИЙ ЗАХИСТ

О. Звірко

Канд. техн. наук,
Фізико-механічний інститут
ім. Г. В. Карпенка НАН України,
м. Львів

*Дітяєуї оої аєпі'єоаоао'єі'о аааааао'р аєап'оєаїп'оає еїї'п'оо'єо'єі'єо п'оаєає аї'ап'є'аї'є
ї'о о'дєаа'єї; аєпі'єоаоао'ї с'а а'ї; і'аоої-аї'аї'аї' п'аа'аї'ає'а. І' і'єа'с'аї'і' п'ої'ої'а с'ї'єа'аї' і'у
єї'дї'с'єі'єо, аєа'єо'дї'о'ї'ї'єо, і' ао'аї'ї'єо о'а еї'дї'с'єі'єі'-і' ао'аї'ї'єо аєап'оєаї'п'оає
аєпі'єоаої'аї'єо п'оаєає і' аа'п'оа'єуї'єо і'аоої'ї'дї'аї'а'а і'ї'аї'уї'ї' с' і' ао'аєї'ї' о' аєо'аї'ї'ї' о'
п'оаї'ї'. І' і'єа'с'аї'і' аєп'ї'єо а'о'а'єо'єаї'п'оу'ї' а'а'а'о'ї'д'а І' А'О'А'А'ї' -1 а'єу с'а'о'єп'оо' а'а' єї'дї'с'ї'
аї'о'о'д'ї'уї'; і'ї'а'а'д'ої'ї' і' аа'п'оа'єуї'єо і'аоої'ї'дї'аї'а'а о' с'а'є'є'о'єї'а'є аї'а'ї' о'а і'а'о'ої'-
аї'аї'єо п'аа'аї'ає'а'а. Д'а'єї'ї' аї'аї'а'аї' і'а'дї'а'єу'о'є д'а'с'а'д'аї'ї' а'а'о'єє і' аа'п'оа'єуї'єо
і'аоої'ї'дї'аї'а'а і'а'а'а'о'ї'дї'ї' І' А'О'А'А'ї' -1 і' ао'ї'аї'ї' «єї'д'єа» с' і'а'п'оої'ї'єї' с'аї'ї'а'ї'а'ї'уї'
о'д'о'аї'ї'дї'аї'а'о і'а'а'ї'а'аї'ї'р і'а'о'ої'ї'р а'єу еї'аї' і'ї'єї'ї'а'а'о'єї'ї'аї'ї' с'а'о'єп'оо' а'а' єї'дї'с'ї'.*

конструкційна сталь, експлуатаційна деградація, механічні, корозійні, електрохімічні та корозійно-механічні властивості, інгібітор

Забезпечення надійної експлуатації магістральних нафтопроводів є важливою складовою енергетичної безпеки України, звідси їхня надійність та довговічність постійно привертає увагу науковців та інженерів. Разом з цим, їхній розрахунковий ресурс близький до вичерпування [1], що вимагає оцінювання технічного стану трубопроводів і з огляду можливої втрати розрахункових властивостей за умов спільної дії на матеріал труб корозійно-агресивних середовищ та механічних навантажень. До недавнього часу вважалося, що транспортована трубопроводом товарна нафта не є агресивним середовищем. Проте тривала експлуатація магістральних нафтопроводів виявила корозійні ураження з боку внутрішньої поверхні труб [2, 3], особливо їхніх нижніх ділянок, що змусило розглядати транспортоване середовище як корозійно-агресивне і виділити у ньому особливу роль залишкової води, яка зумовлює електрохімічну природу корозії металу [4, 5]. Недооцінювання небезпеки таких локальних пошкоджень може мати критичні наслідки, що

спричиняють великі матеріальні втрати та екологічні катастрофи.

Особливою гостроти експлуатаційна деградація трубних сталей набуває з огляду зниження їхнього опору крихкому, в тому числі корозійно-механічному, руйнуванню, а також посилення чутливості до водневого окрихчення [6 — 8]. Виявлено [6, 7] різке зниження ударної в'язкості основного металу трубопроводу й матеріалу його зварного з'єднання після тривалої експлуатації магістрального нафтопроводу.

Звідси, доцільним є оцінювання технічного стану магістральних трубопроводів саме з врахуванням впливу експлуатаційної деградації сталей на їхні вихідні фізико-хімічні та фізико-механічні властивості. Недостатньо дослідженими є перспективи застосування інгібіторів у нафто-водних середовищах за невеликої концентрації залишкової води.

Мета статті — узагальнити закономірності зміни корозійних, електрохімічних, механічних, корозійно-

механічних характеристик металу магістральних нафтопроводів після їх тривалої експлуатації та показати перспективи їх інгібиторного захисту від корозії у нафтових середовищах.

Матеріали та методи досліджень. Експерименти виконані на сталі типу 10ГС у вихідному стані (контрольна труба у стані постачання) та після 28 років її експлуатації (окремо виділялись верхній та нижній фрагменти труби) та сталі 17Г1С у вихідному стані.

При проведенні досліджень використали такі корозійні середовища: модельний розчин залишкової води, приготований збовтуванням однакових об'ємних частин води та нафти з подальшим відділенням води; залишкова вода з нафтових резервуарів Дрогобицького, Надвірнянського, Плоцького (Польща) НПЗ [8], 3 % розчин NaCl.

Швидкість корозії сталей визначали гравіметричним методом. Кінетику корозійного процесу досліджували потенціодинамічним методом, використовуючи стандартну триелектродну комірку, електрод порівняння — хлор-срібляний, допоміжний — платиновий. Дослідження проводились на потенціостаті IPC-Pro, керованому комп'ютером. За результатами випробувань визначали базові ЕХ-характеристики — потенціал корозії E_{cm} , густину струму корозії $i_{кор}$, поляризаційний опір R_p [9] та коефіцієнти Тафеля b_k і b_a .

Стан деградованого металу оцінювали за механічними характеристиками: ударною в'язкістю і міцністю та пластичністю за одновісного розтягу. Ударну в'язкість досліджених сталей визначали методом Шарпі. Механічні властивості за розтягу визначали на гладких циліндричних зразках діаметром 3 мм [10]. Зразки випробовували за швидкості навантаження $1 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$.

Результати досліджень. Корозійна тривкість експлуатованої сталі типу 10ГС у модельній залишковій воді є нижчою, ніж вихідного матеріалу, причому матеріал нижньої ділянки експлуатованої труби характеризується найнижчим корозійним опором (рис. 1), що пов'язано з агресивною дією залишкової води під час експлуатації нафтопроводу. Так, швидкість корозії сталі з нижньої ділянки експлуатованої труби у 2 рази, а з верхньої ділянки — в 1,7 рази вища, ніж швидкість корозії сталі у вихідному стані. Отже, матеріал деградує в процесі його експлуатації.

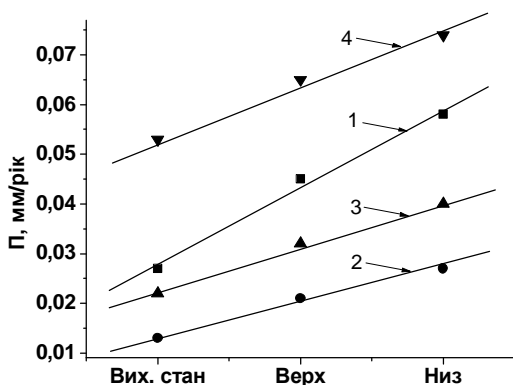


Рис. 1. Швидкість корозії сталі типу 10ГС у вихідному стані, верхнього та нижнього фрагментів експлуатованої труби в модельній залишковій воді (1) та залишковій воді з нафтопродуктів НПЗ Дрогобича (2), Надвірної (3), Плоцька (4)

Ступінь деградації є найвищою для металу, який контактував з нафто-водним середовищем під час експлуатації нафтопроводу. Можна припустити, що така різниця пов'язана з наводнювальною дією залишкової води. Як відомо [11], наводнювання конструкційних сталей, підсилене напруженнями, особливо циклічними, сприяє деградації матеріалу.

Поляризаційними дослідженнями у залишковій воді різного складу виявлено вищу корозійну активність деградованої сталі, особливо нижнього фрагмента труби, порівняно зі сталлю у вихідному стані. Про це свідчить більш від'ємний стаціонарний потенціал та більша густина струму корозії деградованої сталі, порівняно з неексплуатованим металом (рис. 2 — рис. 3). Для деградованої сталі характерними також є менший поляризаційний опір і менші значення констант Тафеля в усіх досліджених середовищах (табл. 1).

Отже, корозійна тривкість деградованого металу є істотно нижчою, порівняно з металом у вихідному стані.

Ударна в'язкість сталі у вихідному стані, визначена за методом Шарпі, становить 180 Дж/см², а сталі верхньої ділянки експлуатованої труби істотно нижча (95 Дж/см²). Різке зниження ударної в'язкості узгоджується з даними подібних випробувань [6], що вказує на актуальність

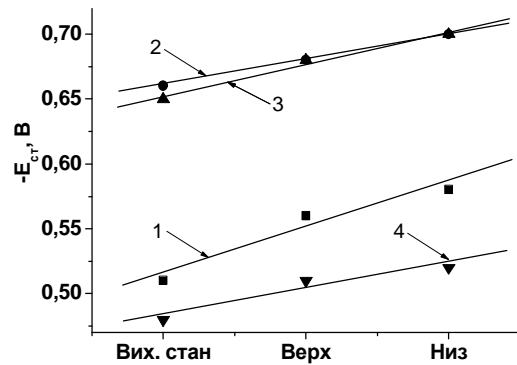


Рис. 2. Стаціонарний потенціал сталі типу 10ГС у вихідному стані, верхнього та нижнього фрагментів експлуатованої труби в модельній залишковій воді (1) та залишковій воді з нафтопродуктів НПЗ Дрогобича (2), Надвірної (3), Плоцька (4)

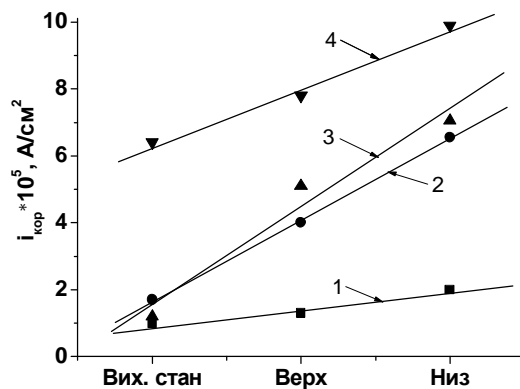


Рис. 3. Густина струму корозії сталі типу 10ГС у вихідному стані, верхнього та нижнього фрагментів експлуатованої труби в модельній залишковій воді (1) та залишковій воді з нафтопродуктів НПЗ Дрогобича (2), Надвірної (3), Плоцька (4)

Таблиця 1

Електрохімічні параметри сталі типу 10ГС у залишковій воді з різних НПЗ

Залишко- ва вода	Матеріал	Константи Табеля, В		R_p , Ом·м ²
		$-b_c$	b_a	
Модельна	Поставка	0,14	0,11	0,27
	Верх	0,10	0,08	0,15
	Низ	0,08	0,06	0,08
Дрогоби- цький НПЗ	Поставка	0,18	0,14	2,01
	Верх	0,14	0,08	0,55
	Низ	0,13	0,08	0,33
Надвірнян- ський НПЗ	Поставка	0,30	0,18	4,08
	Верх	0,28	0,17	0,90
	Низ	0,26	0,16	0,61
Плоцький НПЗ	Поставка	0,22	0,14	0,58
	Верх	0,19	0,12	0,41
	Низ	0,16	0,11	0,29

загальної проблеми погіршення механічних властивостей сталей експлуатованих нафтопроводів, насамперед опору крихкому руйнуванню. Для матеріалу нижньої ділянки експлуатованої труби визначити кількісно ударну в'язкість було неможливо: руйнування переорієнтовувалось вздовж дотичної труби, що є, очевидно, наслідком водневого розшарування.

Випробуваннями на повільний розтяг зразків виявлено, що навіть у повітрі вихідний матеріал характеризується більшою міцністю та пластичністю порівняно з деградованим металом нижньої ділянки експлуатованої труби (рис. 4). Зокрема, межа міцності сталі у вихідному стані становить 650 МПа, а сталі нижньої ділянки експлуатованої труби — 624 МПа. Залишкова вода з нафтоосховища Плоцького НПЗ додатково окрихчує сталь типу 10ГС в умовах катодної поляризації, про що свідчить істотне зниження пластичності (рис. 4). Деградована сталь є особливо чутливою до водневого розтріскування: коефіцієнт впливу середовища за зміною відносного звуження у повітрі ψ і в наводнювальному середовищі ψ^c ($K_\psi = (\psi^c/\psi) \cdot 100$ %) становить 55 і 5 % відповідно для сталі у вихідному стані та нижньої ділянки експлуатованої труби.

Отже, тривала експлуатація нафтопроводів призводить до деградації механічних властивостей металу, причому спостерігається диференціація ступеня деградації для різних ділянок цих об'єктів.

Виявлене зниження корозійної тривкості, опору крихкому руйнуванню експлуатованої сталі типу 10ГС є результатом експлуатаційної деградації. Тому обстеження внутрішніх та зовнішніх поверхонь трубопроводів на наявність корозійних і механічних уражень є недостатнім для оцінювання безпечної експлуатації. Оскільки в процесі експлуатації змінюються механічні характеристики матеріалу в його об'ємі, то їх також потрібно контролювати і брати до уваги при прогнозуванні реального терміну експлуатації магістральних нафтопроводів.

Проаналізовано перспективи інгібіторного захисту внутрішніх поверхонь лупінгів нафтопроводів. Досліджено вплив низки промислових інгібіторів, що застосо-

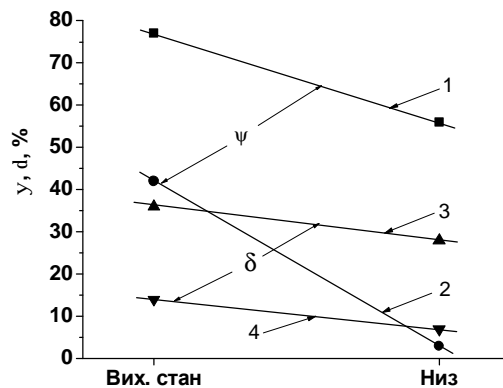


Рис. 4. Характеристики пластичності сталі типу 10ГС у вихідному стані та нижнього фрагмента експлуатованої труби за повільного розтягу на повітрі (1, 3) та в залишковій воді з нафтоосховища Плоцького НПЗ (2, 4)

вуються в нафтодобувній промисловості (Д-6К, Д-4-3-К, ИКТ-1А) [12], та модифікований інгібітор НЕФГАН-1 [13, 14] на корозійну тривкість конструкційної сталі в умовах загальної корозії у модельній воді.

Встановлено (табл. 2), що захисну дію в модельній залишковій воді виявляють лише інгібітори НЕФГАН-1 та Д-4-3-К, які забезпечують достатній захист сталі 17Г1С від корозії (ступінь захисту становить понад 80 %). Найефективнішим є модифікований інгібітор НЕФГАН-1 (ступінь захисту становить 95 %).

Інгібітор НЕФГАН-1 розроблений на основі піридино-хінолінових основ та додатково містить імідазолін, який забезпечує ефективність інгібітора НЕФГАН-1 для захисту сталі на межі поділу фаз нафта — вода [13, 14].

Виявлено високу ефективність інгібітора НЕФГАН-1 у нафто-водних середовищах: ступінь захисту сталі типу 10ГС у вихідному стані у нафто-водній емульсії становить 95 %, а в нафто-водній системі з межею поділу фаз — 92%, ступінь захисту деградованої сталі становить 91 та 90 % відповідно.

Висока ефективність інгібітора НЕФГАН-1 підтверджується також даними поляризаційних вимірювань (рис. 5). Так, у присутності інгібітора НЕФГАН-1 стаціонарний потенціал сталі типу 10ГС у вихідному стані зміщується на 60, а деградованої сталі — на 30 мВ у

Таблиця 2

Вплив інгібіторів на корозійну тривкість сталі 17Г1С (вихідний стан) у модельній воді

Середовище	Швидкість корозії K , мг/м ² ·год	Ступінь захисту Z , %
Модельна вода	74,3	-
0,5 г/дм ³ НЕФГАН-1	3,7	95
0,5 г/дм ³ Д-6К	46,9	37
0,5 г/дм ³ Д-4-3-К	12,4	83
0,5 г/дм ³ ИКТ-1А	51,6	31

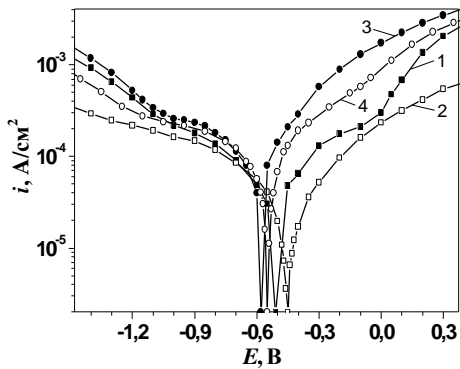


Рис. 5. Поляризаційні криві сталі типу 10ГС у вихідному стані (1, 2) та з нижньої ділянки експлуатованої труби (3, 4) у модельній воді (1, 3) та з додатком 0,5 г/дм³ інгібітора НЕФГАН-1 (2, 4) за температури 20 °С

додатну сторону, а густина струму корозії сталі типу 10ГС знижується у 6,5 — 7 разів. Внаслідок адсорбції інгібітора на поверхні сталі зростають тафелівські нахили катодних та анодних поляризаційних кривих. Інгібітор НЕФГАН-1 знижує інтенсивність і катодної, і анодної реакцій, що протікають на сталі типу 10ГС у модельній воді, тобто інгібітор НЕФГАН-1 є інгібітором змішаної дії.

Таким чином, ефективний протикорозійний захист внутрішніх поверхонь резервних віток нафтопроводів можна забезпечити застосуванням модифікованого інгібітора НЕФГАН-1 у концентрації 0,5 г/дм³. Рекомендовано обробляти резервні вітки нафтопроводів інгібітором НЕФГАН-1 методом «корка» з наступним заповненням трубопроводу інгібованою нафтою для його міжопераційного захисту від корозії.

Висновки. Зниження корозійної тривкості експлуатованого металу магістрального нафтопроводу, істотне погіршення його електрохімічних характеристик, зниження опору крихкому руйнуванню, корозійному та водневому розтріскуванню є наслідком деградації сталі.

Встановлено високу ефективність інгібітора НЕФГАН-1 для зниження корозії внутрішньої поверхні магістральних нафтопроводів у залишковій воді та нафтоводних середовищах (ступінь захисту 90 — 94 % у залишковій воді та 90—95 % у системі нафта — вода).

Рекомендовано обробляти внутрішні поверхні резервних віток нафтопроводів інгібітором НЕФГАН-1 у концентрації 0,5 г/дм³ методом «корка» з наступним їх заповненням інгібованою нафтою для міжопераційного захисту від корозії. Застосування ефективних інгібіторних технологій дасть змогу підвищити залишковий ресурс магістральних нафтопроводів після закінчення їх планового терміну експлуатації та запобігти їх руйнуванню, особливо в місцях перетину трубопроводами водних артерій.

Література

1. Василюк В., Васьківський В., Лизун О. Антикорозійний захист магістральних нафтопроводів України // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2004. — Спец. вип. № 4, т. 1. — С. 369—372.
2. Слободян З.В., Никифорчин Г.М., Петрущак О.І. Корозійна тривкість трубної сталі у нафто-водних середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2002. — №3. — С. 93—96.

3. Peculiarities of corrosion fracture inner side surface of oil pipeline / Z. Slobodyan, O. Petrushchak, H. Nykyforchyn, E. Lunarska // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2002. — Спец. вип. №3, т. 2. — С. 782—785.

4. Гоник А.А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения. — М.: Недра, 1976. — 189 с.

5. Groysman, G., Erdman, N. A Study of Corrosion of Mild Steel in Mixtures of Petroleum Distillates and Electrolytes / Corrosion, XII, 2000. — P. 1266—1271.

6. Krasowsky, A.Y., Dolgij, A.A., Torop, V.M. Charpy testing to estimate pipeline steel degradation after 30 years of operation. Proc. "Charpy Centenary Conference", Poitiers. — 2001, Vol. 1. — P. 489—495.

7. Експлуатаційне окрихчення сталі магістрального нафтопроводу / О.Т. Цирульник, Г.М. Никифорчин, О.І. Звірко, Д.Ю. Петрина // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2004. — №2. — С. 125—126.

8. Особливості корозії та корозійно-механічного руйнування тривало експлуатованих сталей магістральних нафтопроводів / О.І. Звірко, З.В. Слободян, О.Т. Цирульник і ін. // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. — 2007. — №2 (23). — С. 81—86.

9. Шрайер Л.Л. Коррозия: Справочник. — М.: Металлургия, 1981. — 632 с.

10. Методические рекомендации Государственного комитета СССР по стандартам: МР 185-86. Расчеты и испытания на прочность. Методы испытаний на склонность к коррозионному растрескиванию сталей и сплавов в жидких средах. — М.: ВНИИИМАШ, 1986. — 51 с.

11. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 217 с.

12. Фонберг В., Кривошеев В. Опыт НПО "Инкор" в создании ингибиторов коррозии // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2004. — Спец. вип. №4, т. 2. — С. 784—786.

13. Пат. UA 10086, МПК⁷, C23F11/04, C 23 F 11/00, C23F11/10. Інгібітор корозії сталі в системі нафта-вода / З.В. Слободян, Г.М. Никифорчин, О.І. Звірко та ін. (Україна). — №20041008631; Заявл. 22.10.2004; Публ. 15.11.2005; Бюл. № 11. — 6 с.

14. Звірко О.І. Закономірності експлуатаційної деградації сталей магістральних нафтопроводів та резервуарів за корозійної дії нафто-водного середовища: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.14 / НАН України: Фізико-мех. ін-т ім. Г.В. Карпенка. — Львів: ВМС, 2006. — 20 с.

Робота виконана за часткової фінансової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень МОН України (НДР № 0108U008554).

Отримана 19.08.08

O. Zvirko In-service degradation of the oil-trunk pipelines steels and its inhibitor protection

Karpenko Physico-Mechanical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv

In-service degradation of the properties of the structural steels due to its exploitation in the oil-water environment has been considered. The essential decrease of corrosion, electrochemical, mechanical and corrosion-mechanical properties of exploited metal to compare with that in the virgin state is shown. High effectiveness of the inhibitor NEFGAN-1 for protection against corrosion of oil-trunk pipelines inner surfaces in residual water and diphasic oil-water media is shown. It is recommended to treat oil trunk-line reserve branches by batch treatment method using the inhibitor NEFGAN-1 and next inhibited oil pumping for its interoperational protection against corrosion.