

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАЛІ ТРИВАЛО ЕКСПЛУАТОВАНОГО НАФТОВОГО РЕЗЕРВУАРУ

О.І. Звірко

Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України; 79060, м. Львів, вул. Наукова, 5;  
тел. (032) 2296517; e-mail: petrushchak@ipm.lviv.ua

*Робота присвячена встановленню особливостей електрохімічної поведінки деградованої сталі нафтового резервуару у підтоварних водах з нафтосховищ різних нафтопереробних заводів.*

*Виявлено відмінність електрохімічної поведінки експлуатованої маловуглецевої сталі Ст 3сп різних ділянок нафтового резервуару у підтоварних водах з резервуарів зберігання нафти різного складу залежно від їх попереднього контакту з експлуатаційним середовищем різної агресивності. Внаслідок тривалого контакту сталі Ст 3сп нафтосховища з агресивним експлуатаційним середовищем (підтоварною або конденсованою водою) суттєво знижується її корозійна тривкість. Інтенсивність протікання електрохімічних процесів є вищою на сталі тих ділянок нафтового резервуару, які контактували в процесі експлуатації з конденсованою чи підтоварною водою, ніж тих, які контактували з нафтою. Сталь ділянок, що контактували попередньо лише з нафтою, має найбільш позитивне значення потенціалу без струму, найнижчу густану струму корозії та найвищий поляризаційний опір у досліджених підтоварних водах із різних нафтопереробних заводів. Підтоварна вода з нижчою мінералізацією є менш корозійно агресивною порівняно з високмінералізованою підтоварною водою. Понижена корозійна тривкість деградованої сталі нафтосховища зумовлена активацією корозійного процесу.*

Ключові слова: деградована сталь, підтоварна вода, резервуар.

*Робота посвящена установлению особенностей электрохимического поведения деградированной стали нефтяного резервуара в подтоварных водах с нефтехранилищ разных нефтеперерабатывающих заводов.*

*Обнаружено отличие электрохимического поведения эксплуатируемой малоуглеродистой стали Ст 3сп разных участков нефтяного резервуара в подтоварных водах с хранилищ нефти разного состава в зависимости от их предварительного контакта с эксплуатационной средой разной агрессивности. Вследствие длительного контакта стали Ст 3сп нефтехранилища с агрессивной эксплуатационной средой (подтоварной или конденсированной водой) существенно снижается ее коррозионная стойкость. Интенсивность протекания электрохимических процессов выше на металле тех участков нефтяного резервуара, которые контактировали в процессе эксплуатации с конденсированной или подтоварной водой, нежели тех, что контактировали с нефтью. Сталь участков, что предварительно соприкасались только с нефтью, имеет наиболее положительное значение потенциала без тока, наиболее низкую плотность тока коррозии и наиболее высокое поляризационное сопротивление в исследованных подтоварных водах с разной нефтеперерабатывающих заводов. Подтоварная вода с более низкой минерализацией является менее коррозионно-агрессивной по сравнению с высокоминерализованной подтоварной водой. Снижение коррозионной стойкости деградированной стали нефтехранилища обусловлено активацией коррозионного процесса.*

Ключевые слова: деградированная сталь, подтоварная вода, резервуар.

*The work is devoted to the determination of peculiarities of electrochemical behaviour of degraded steel of oil storage tank in residual waters from the oil storage tanks of different refineries.*

*The difference of electrochemical behaviour of the exploited low carbon steel St3S from different zones of the oil storage tank depending on its prior contact with service environment of different aggressiveness in residual water from the oil storage tanks is detected. A conclusion is drawn, that corrosion resistance of oil storage tank steel St3S essentially decreased as a result of the long-term contact of steel with an aggressive service environment (residual or condensed water). It is shown, that the intensity of electrochemical processes on steel of those zones of oil storage tank, which contacted during the service with residual or condensed water were higher than that on the steel of those zones which contacted with oil. It is established that oil storage tank steel of zone contacted preliminarily only with oil had the most positive open circuit potential, the lowest corrosion current density and the highest polarization resistance in investigated residual waters from the oil storage tanks of different refineries. The lowly mineralized residual water was less corrosive than highly mineralized residual water. The corrosion resistance of degraded steel of the oil storage tank is reduced due to the activation of the corrosion process.*

Keywords: degraded steel, drawn against commodity water, tank.

Одними з найнебезпечніших об'єктів нафтової промисловості є нафтосховища, що пов'язано зі значною кількістю відмов в резервуарних парках, в тому числі аварійних. Більшість вертикальних сталевих резервуарів експлуатуються понад проектний ресурс, що й зумовлює їх низьку надійність. Зазвичай, ресурс резервуару визначається вичерпанням його несівної здатності внаслідок циклічного навантаження, що зумовлює появу та розвиток втом-

них тріщин, а також корозійного зношування [1-5]. Вертикальні сталеві резервуари володіють недостатньою корозійною тривкістю, що зумовлює появу численних корозійних уражень їх внутрішньої поверхні [2, 4]. Найінтенсивніше кородує нижня частина нафтосховища під дією залишкової (підтоварної) води [6]. Значні корозійні локальні ураження спостерігаються на межі розділу фаз нафта-вода [4, 7]. Верхні пояси резервуару та покриття кородують під впливом

конденсованої вологи. Середні пояси резервуару, які контактують лише з нафтою, кородують незначно [7]. Внаслідок протікання електрохімічної корозії, зумовленої залишковою водою, можливе наводнення сталі за її тривалої експлуатації, внаслідок чого знижується опір крихкому руйнуванню та корозійному і водневу розтріскуванню [3]. Разом зі стоншенням стінки труби та появою концентраторів напружень внаслідок корозійних уражень це знижує робоздатність конструкції, тому для забезпечення подальшої надійної та безпечної експлуатації нафтохранищ важливо визначити тенденції до зміни електрохімічних, механічних та інших характеристик експлуатованих сталей та прогнозування на основі отриманих результатів їх залишкового ресурсу.

**Метою роботи** є встановлення особливостей електрохімічної поведінки деградованої сталі нафтового резервуару у підтоварних водах з нафтохранищ різних нафтопереробних заводів.

#### Матеріали та методи випробувань

Об'єктом досліджень була сталь Ст 3сп нафтового резервуару (PKN ORLEN S.A., Плоцьк, Польща), демонтованого після близько 30 років експлуатації. За середовищем, з яким контактувала впродовж експлуатації внутрішня поверхня конструкції, вирізняли такі характерні ділянки нафтохранища (рис. 1): 1 – верхня ділянка стінки, яка контактувала з повітрям та конденсованою водою; 2 – ділянка, яка постійно контактувала лише з нафтою; 3 і 4 – відповідно ділянка стінки біля дна резервуару та його дно, що постійно контактували лише з підтоварною водою. Для електрохімічних досліджень вирізали зразки з цих ділянок резервуару поблизу його внутрішньої поверхні (поблизу контакту металу з експлуатаційним середовищем). Досліджували циліндричні зразки діаметром 4 мм, запресовані у фторопласт (робоча поверхня – шліфований торець циліндра).



Рисунок 1 – Схема вирізання зразків з різних ділянок (1, 2, 3, 4) нафтохранища

За корозійні середовища слугували:

а) підтоварна вода з нафтохранища Плоцького нафтопереробного заводу (НПЗ) хімічного

складу (мг-екв/дм<sup>3</sup>) 79,27 Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>; 14,00 Ca<sup>++</sup>; 1,25 Mg<sup>++</sup>; 92,72 Cl<sup>-</sup>; 0,48 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,84 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0,48 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (рН6,5, мінералізація - 5495,44 мг/дм<sup>3</sup>, загальна твердість – 15,25 мг-екв/дм<sup>3</sup>, тимчасова твердість – 0,84 мг-екв/дм<sup>3</sup>, окислюваність перманганатна - 28,00 мг О/дм<sup>3</sup>);

б) підтоварна вода зі сховища знесоленої нафти Надвірнянського НПЗ хімічного складу (мг-екв/дм<sup>3</sup>) 23,38 Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>; 0,38 Ca<sup>++</sup>; 0,50 Mg<sup>++</sup>; 1,60 Cl<sup>-</sup>; 8,33 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 12,60 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 1,72 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (рН6,7, мінералізація - 1828,36 мг/дм<sup>3</sup>, загальна твердість - 0,88 мг-екв/дм<sup>3</sup>, тимчасова твердість - 0,88 мг-екв/дм<sup>3</sup>, окислюваність перманганатна - 37,00 мг О/дм<sup>3</sup>). Температура корозійного середовища становила 20 ± 2 °С.

Електрохімічні дослідження проводили шляхом зняття потенціодинамічних поляризаційних кривих на потенціостаті IPC-Pro зі швидкістю розгортки потенціалу – 1 мВ/с, застосовуючи термостатовану трьохелектродну комірку. Електрод порівняння – насичений хлорсрібний електрод, допоміжний – платиновий. Базові електрохімічні характеристики досліджуваної сталі (потенціал без струму  $E_{i=0}$ , густину струму корозії  $i_{cor}$ , граничний дифузійний струм  $i_a$ , константи Тафеля  $a_k$ ,  $a_a$ ,  $b_k$ ,  $b_a$ ) визначали графічно-аналітичним методом. Поляризаційний опір  $R_p$  розраховували за рівнянням Стерна-Гірі [8]:  $\Delta E/\Delta i = R_p = K/i_{cor}$ , 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 відповідно.

#### Результати та обговорення

Експлуатована сталь Ст 3сп нафтохранища у досліджених корозійних середовищах знаходиться в активному стані (рис. 2). Найнижчою корозійною активністю характеризується сталь Ст 3сп ділянки 2 нафтового резервуару, що свідчить про її нижчу ступінь деградації порівняно з іншими ділянками експлуатованого нафтохранища. Зокрема, інтенсивність протікання процесів відновлення (у даному випадку депольризації кисню) на сталі Ст 3сп ділянки 2 є нижчою (нижчі значення граничних дифузійних струмів), ніж на сталі інших ділянок нафтового резервуару. Для сталі Ст 3сп ділянки 2 характерним є також вища інтенсивність протікання анодного процесу розчинення металу.

Сталь Ст 3сп різних ділянок резервуару відрізняється за своїми електрохімічними властивостями (табл. 1). Потенціал без струму сталі Ст 3сп, плавно змінюючись у бік від'ємніших значень, стабілізується впродовж 30-40 хв. експозиції у підтоварній воді з нафтохранища Плоцького НПЗ, найшвидше встановлюється потенціал без струму металу ділянки 2 нафтохранища. У підтоварній воді зі сховища знесоленої нафти Надвірнянського НПЗ потенціал без струму сталі Ст 3сп різних ділянок резервуару встановлюється через 10-20 хв. після занурення. При цьому потенціал без струму сталі Ст 3сп ділянок 1, 3 та 4 резервуару плавно змінюється у бік від'ємніших значень, а сталі Ст 3сп ділянки 2 – спершу у бік від'ємніших, а після 2-3 хв. експозиції – додатніших значень, що свідчить про її вищу корозійну тривкість.

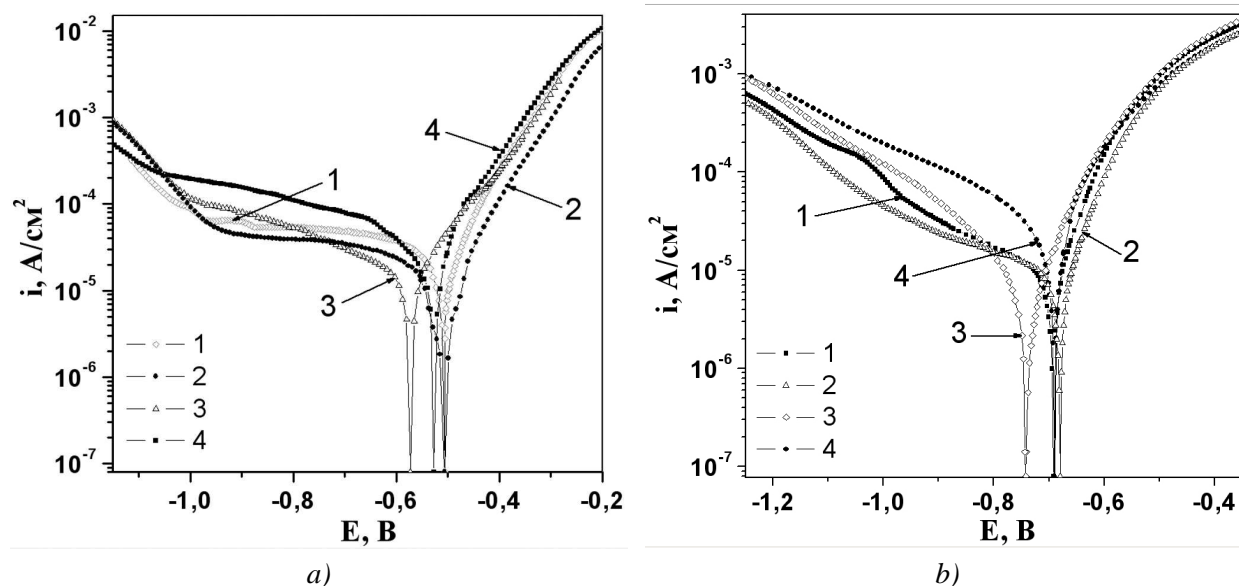


Рисунок 2 – Потенціодинамічні поляризаційні криві (а, б) сталі Ст 3сп різних ділянок резервуару (1, 2, 3, 4) у підтоварній воді з нафтоховищ Плоцького (а) та Надвірнянського (б) НПЗ

Найбільш позитивне значення потенціалу без струму властиве сталі Ст 3сп ділянки 2 нафтового резервуару (-0,49 В та -0,68 В у підтоварній воді з нафтоховищ Плоцького та Надвірнянського НПЗ відповідно), а найбільш негативне значення - сталі Ст 3сп ділянки 3 (-0,57 В та -0,74 В у підтоварній воді з нафтоховищ Плоцького та Надвірнянського НПЗ відповідно).

Нахили тафелівських ділянок катодної та анодної кривої (константи Тафеля) на сталі ділянки 2 мають найвищі значення, тобто корозійний процес протікає на даній сталі з найвищим поляризаційним опором. Так, поляризаційний опір сталі ділянки 2 у підтоварній воді з нафтоховищ Плоцького та Надвірнянського НПЗ у 3,4 та 3,8 рази відповідно є вищим, ніж сталі ділянки 3. Сталь Ст 3сп ділянки 3 резервуару характеризується найнижчим значенням поляризаційного опору (0,33  $\Omega \cdot \text{m}^2$  та 0,55  $\Omega \cdot \text{m}^2$  у підтоварній воді з нафтоховищ Плоцького та Надвірнянського НПЗ відповідно). Густина струму корозії сталі ділянки 2 у підтоварній воді з нафтоховища Плоцького НПЗ становить 3,3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , що у 2,6 рази нижча, ніж ділянки 3.

Отже, найбільш від'ємний потенціал без струму, найвища густина струму корозії та найнижчий поляризаційний опір у досліджених середовищах властиві сталі Ст 3сп ділянки 3, яка контактувала з підтоварною водою, а найвища опірність корозії властива матеріалу ділянки 2, яка контактувала з найменш агресивним середовищем – нафтою (табл. 1). Тобто, корозійна тривкість експлуатованої сталі Ст 3сп у досліджених корозивних середовищах залежить від місця вирізання зразків (метал різних поясів резервуару характеризується різним опором корозії). Так, деградована сталь Ст 3сп резервуару зберігання нафти, яка в процесі експлуатації контактувала з підтоварною водою (нижній пояс) або її конденсатом (верхній пояс) характеризується нижчою корозійною тривкіс-

тю у підтоварних водах порівняно зі сталлю середніх поясів резервуару, яка під час експлуатації контактувала лише з нафтою та найменше зазнала агресивного впливу експлуатаційного середовища.

Підтоварна вода з резервуару зберігання знесоленої нафти Надвірнянського НПЗ є менш корозійно агресивною порівняно з підтоварною водою з нафтового резервуару Плоцького НПЗ: поляризаційний опір сталі Ст 3сп ділянки 2 у першому випадку в 1,9, а ділянки 3 – в 1,7 рази вищий, ніж поляризаційний опір сталі цих ділянок у підтоварній воді з нафтоховища Плоцького НПЗ, хоч потенціал без струму сталі у підтоварній воді з нафтового резервуару Надвірнянського НПЗ є від'ємнішим. Виявлено відмінність у корозивній агресивності підтоварних вод з нафтоховищ різних НПЗ зумовлена, очевидно, присутністю у підтоварній воді з нафтового резервуару Надвірнянського НПЗ екстрагованих з нафти компонентів, які володіють інгібуючими властивостями, та її меншою мінералізацією. Отримані дані щодо електрохімічних характеристиках якісно узгоджуються з гравіметричними дослідженнями корозійної тривкості сталі Ст 3сп у цих середовищах [3, 4]. Отже, такі електрохімічні характеристики, як потенціал без струму  $E_{i=0}$ , густина струму корозії  $i_{cor}$ , поляризаційний опір  $R_p$ , константи Тафеля катодної та анодної реакцій  $b_k$  та  $b_a$  для сталі Ст 3сп з різних ділянок резервуару є чутливими до корозійної деградації металу (табл. 1).

Про вищу ступінь деградації сталі Ст 3сп ділянок резервуару, що в процесі тривалої експлуатації контактували з високоагресивним середовищем (конденсованою чи підтоварною водою) свідчить також легша активація корозійного процесу при накладенні однакової перенапруги. На рис. 3 та 4 наведено графічні залежності  $\Delta E - i$ , де  $\Delta E = E_{pol} - E_{i=0}$ ,  $E_{pol}$  –

Таблиця 1 – Електрохімічні параметри сталі Ст 3сп різних ділянок резервуару у підтоварній воді із нафтохранищ Пловського (чисельник) та Надвірнянського (знаменник) НПЗ

Ділянки	$-E_{i=0}$ , В	$i_{cor}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$i_d$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Константи Тафеля, В				$R_p$ , $\Omega \cdot \text{m}^2$
				$-b_k$	$b_a$	$-a_k$	$-a_a$	
1	0,51/0,69	6,7/3,8	53,0/-	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	37,0/-	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	40,0/-	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	135,0/-	0,15/ 0,15	0,12/ 0,13	0,60/ 0,77	0,48/ 0,62	0,40/0,76

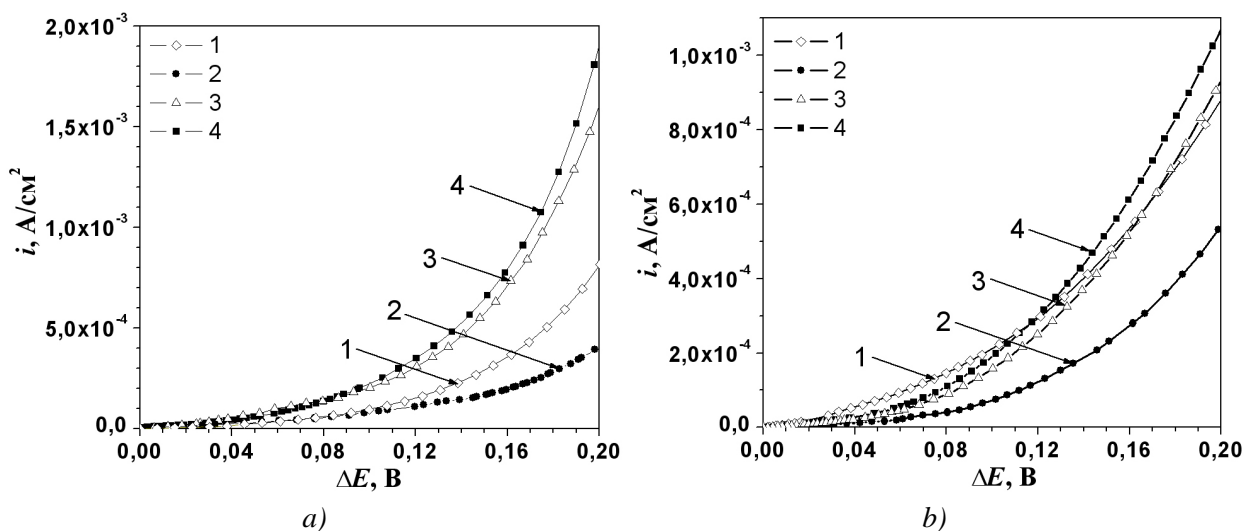


Рисунок 3 – Залежність  $\Delta E - i$  для сталі Ст 3сп різних ділянок резервуару (1, 2, 3, 4) у підтоварній воді з нафтохранищ Пловського (а) та Надвірнянського (б) НПЗ за однакової анодної перенапруги ( $\Delta E = E_{pol} - E_{i=0}$ ,  $E_{pol}$  – потенціал поляризації)

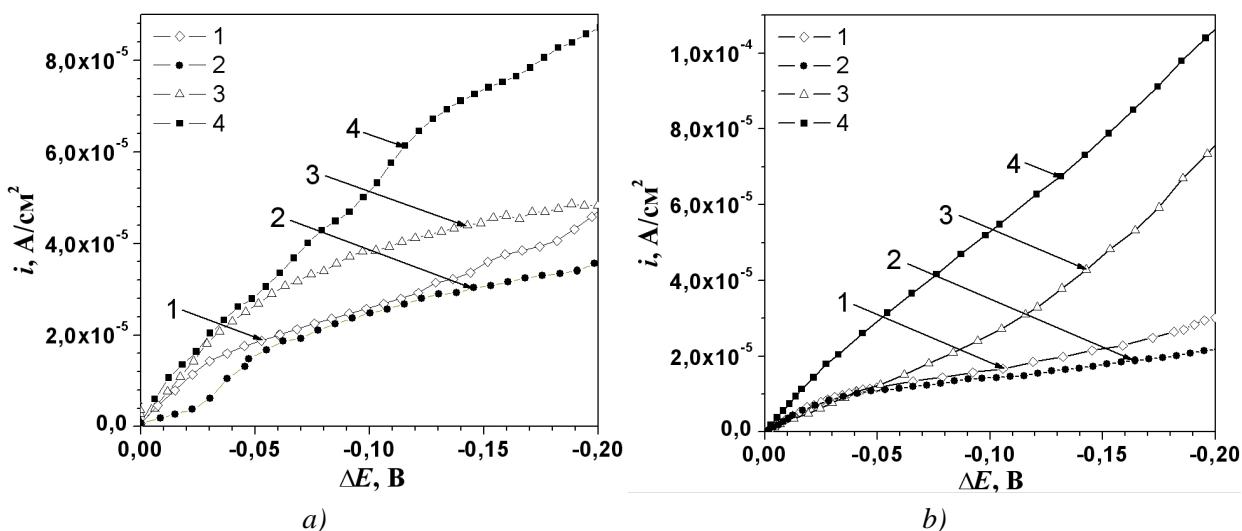


Рисунок 4 – Залежність  $\Delta E - i$  для сталі Ст 3сп різних ділянок резервуару (1, 2, 3, 4) у підтоварній воді з нафтохранищ Пловського (а) та Надвірнянського (б) НПЗ за однакової катодної перенапруги ( $\Delta E = E_{pol} - E_{i=0}$ ,  $E_{pol}$  – потенціал поляризації)

тенціал поляризації. Так, за однакової перенапруги найменше активується анодна реакція розчинення сталі ділянки 2, яка характеризується найвищою корозивною тривкістю. Тобто за однакової перенапруги анодної реакції сталь ділянки 2 експлуатованого нафтохранилища кородує найповільніше. Активація катодних процесів при накладенні однакової перенапруги також є найнижчою на сталі ділянки 2 порівняно з експлуатованим металом інших ділянок нафтохранилища.

## ВИСНОВКИ

Виявлено відмінність у електрохімічній поведінці сталі Ст 3сп різних ділянок нафтового резервуару у підтоварних водах з резервуарів зберігання нафти різного складу залежно від їх попереднього контакту з експлуатаційним середовищем різної агресивності. Інтенсивність протікання електрохімічних процесів на сталі ділянок нафтового резервуару, які контактували в процесі експлуатації з конденсованою чи підтоварною водою є вищою, ніж тих, які контактували з нафтою. Сталь ділянок, що контактували попередньо лише з нафтою, має найбільш позитивне значення потенціалу без струму, найнижчу густину струму корозії та найвищий поляризаційний опір у досліджених підтоварних водах із різних нафтопереробних заводів. Підтоварна вода з нижчою мінералізацією є менш корозійно агресивною порівняно з високомінералізованою водою. Понижена корозійна тривкість деградованої сталі нафтохранилища зумовлена активацією корозійного процесу.

## Література

- 1 Крижанівський Є.І. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: науково-технічний посібник / Є.І.Крижанівський, Г.М.Никифорчин ; під ред. В.В. Панасюка. У 3-х т. – Т.2: Деградація нафтопроводів та резервуарів і її запобігання. – Івано-Франківськ: Івано-Франківський нац. техн. ун-т нафти і газу, 2011. – 447с.
- 2 Moidek A. Wykonawstwo robót antykorozyjnych na zbiornikach magazynowych w aspekcie najnowszych uregulowań prawnych // Ochrona przed korozją, 11A, 2002. – S. 26-36.
- 3 Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel / A. Zagórski, H. Matysiak, O. Tsyrunyk, et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – № 3. – С. 113-117.
- 4 Corrosion degradation of oil storage tank / A. Zagórski, H. Matysiak, Z. Słobodian, et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4, т. 1. – С. 437-439.
- 5 Захаров Н.М. Рекомендации по повышению надежности стального вертикального цилиндрического резервуара / Н.М.Захаров, Ю.А.Бахарев // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". – 2006. <http://www.ogbus.ru>.
- 6 Технологія, обладнання та матеріали протикорозійного захисту резервуарів для зберігання нафти і нафтопродуктів / Б. Лавришин, В. Піддубний, М. Волошин, Н. Путінцева // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – Спец. вип. № 3, т. 2. – С. 807-811.
- 7 Гоник А.А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения / А.А.Гоник. – М.: Недра, 1976. – 189 с.
- 8 Шрайер Л.Л. Коррозия: Справочник / Л.Л.Шрайер. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії  
04.03.13*

*Рекомендована до друку  
професором Івасівим В.М.  
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)  
професором Никифорчиним Г.М.  
(Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка  
НАН України, м. Львів)*