

Актуальні питання нафтогазової галузі

УДК 620.194:620.197

КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНИЙ ЗАХИСТ РЕЗЕРВУАРІВ ЗБЕРІГАННЯ НАФТИ

¹Є.І. Крижанівський, ²Г.М. Никифорчин, ²О.І. Звірко

¹ ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42123,
e-mail: rector@nung.edu.ua

² Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
79601, м. Львів, вул. Наукова, 5, тел. (0322) 632133; e-mail: nykyfor@ipm.lviv.ua

Подано аналіз корозійного руйнування внутрішніх поверхонь нафтових резервуарів залежно від стану нафтопродуктів та експлуатаційних умов, а також деградації корозійних, механічних та корозійно-механічних властивостей, спричинених тривалою експлуатацією резервуарів.

Ключові слова: нафтові резервуари, корозія, тривала експлуатація, деградація сталі

Дан анализ коррозионного разрушения внутренних поверхностей нефтяных резервуаров в зависимости от состояния нефтепродуктов и эксплуатационных условий, а также деградации коррозионных, механических и коррозионно-механических свойств, вызванных длительной эксплуатацией резервуаров

Ключевые слова: нефтяные резервуары, коррозия, длительная эксплуатация, деградация стали

The analysis of corrosion fracture of storage tanks internal surface in dependence on mineral oil state and in-service conditions and also degradation of corrosion, mechanical and corrosion-mechanical properties caused by long-term service of tanks

Keywords: storage tank, corrosion, long-term service, steal degradation

За останні роки при спорудженні та експлуатації резервуарів досягнуто значного прогресу, проте ці конструкції залишаються одними з найнебезпечніших об'єктів нафтової промисловості, оскільки значний відсоток їх уже відпрацювали свій проектний ресурс. Передумовою розвитку аварійних ситуацій впродовж тривалої експлуатації сталевих резервуарів є сумісна дія низки чинників: дефектності, особливо зварних з'єднань; корозійного та корозійно-механічного руйнування; порушення вимог проекту та режимів експлуатації резервуарів; недотримання правил техніки безпеки та ін. Міжремонтний період резервуару, в якому зберігається нафта, що містить сірководень, складає 2...5 років, без сірководню – 9...15 років. Фактична довговічність нафтового обладнання значно нижча за встановлені амортизаційні терміни [1, 2]. Відомі випадки, коли після чотирьох років експлуатації вийшли з ладу покритві низки нафтових резервуарів [1].

Аналіз статистичних даних за тридцятирічну експлуатацію резервуарів засвідчив [3], що

найпоширенішими є аварії, зумовлені крихким руйнуванням (63,1%), а також вибухами та пожежами (12,4%). Ризик виникнення аварійних ситуацій оцінюється ймовірністю руйнування і рівнем завданих збитків, які залежать від характеру руйнування. Як свідчить практика, аварії вертикальних сталевих резервуарів переважно супроводжуються значними втратами нафтопродуктів, отруєнням місцевості, що може призвести до летальних випадків. В окремих екстремальних випадках загальна матеріальна шкода в 500 і більше разів перевищує первинні затрати на спорудження резервуарів [3].

Однією з основних причин виходу з ладу нафтових резервуарів є корозія металу, при цьому найінтенсивніше кородує внутрішня поверхня. Згідно з даними [4] 36...40% всіх випадків корозійних відмов вертикальних сталевих резервуарів стосуються даху, інші відмови припадають, в основному, на нижні пояси та дно, які контактують з підтоварною водою. Тріщини виникають, як правило, на дні або уторному шві резервуару.

Таблиця 1 – Ступінь агресивного впливу середовища на сталіні конструкції резервуарів [14]

Елементи конструкцій резервуарів	Ступінь агресивного впливу середовища на сталіні конструкції резервуарів				
	сирій нафти	нафтопродуктів			
		мазуту	дизельного палива	бензину	керосину
Внутрішня поверхня дна та нижній пояс	Середня агресивність	Середня агресивність	Середня агресивність	Слабка агресивність	Середня агресивність
Середні пояси та нижні частини понтонів і плаваючих дахів	Слабка агресивність	Слабка агресивність	Слабка агресивність	Слабка агресивність	Слабка агресивність
Верхній пояс (зона періодичного змочування)	Середня агресивність	Слабка агресивність	Слабка агресивність	Середня агресивність	Слабка агресивність
Покрівля та верх понтонів і плаваючих дахів	Середня агресивність	Середня агресивність	Середня агресивність	Слабка агресивність	Середня агресивність

Примітки:

1. Ступінь агресивного впливу мазуту приймається для температури зберігання до 90°C.
2. При вмісті в сирій нафті сірководню в концентрації вище 10 мг/л або сірководню та вуглекислого газу у будь-яких співвідношеннях ступінь агресивного впливу на внутрішню поверхню дна, нижній пояс, покрівлю та верх понтонів і плаваючих дахів підвищується на один ступінь.

Досвід експлуатації товарних та технологічних резервуарів свідчить, що внутрішня поверхня піддається рівномірній та виразковій корозії, інтенсивність якої залежить від типу корозивного середовища і коливається у широкому діапазоні. Так, швидкість загальної корозії K маловуглецевої сталі резервуару становить 0,04...1,1 мм/рік, а швидкість пітингової та виразкової корозії перевищує K в 3-6 разів та може досягати 3...8 мм/рік [3, 5-9]. Такі швидкості корозійних процесів суттєво скорочують міжремонтний термін експлуатації резервуарів. При цьому витрати на ремонт можуть становити 20...80% капітальних затрат на їх будівництво [7].

Руйнування резервуарів відбувається, як правило, внаслідок розвитку локальних корозійних процесів, а не в результаті розвитку загальної, тобто рівномірної корозії. В більшості випадків це проявляється у вигляді виразкової корозії, що призводить до виникнення раптових аварійних ситуацій. Незважаючи на те, що виразкова корозія супроводжується порівняно невеликою втратою ваги металу, вона є одним з найбільш небезпечних видів руйнування. Її складно виявити через невеликі розміри виразок та заповнення останніх продуктами корозії. Практично виразкова корозія виявляється лише в момент настання аварійної ситуації.

На інтенсивність корозійно-водневої деградації нафтоховищ впливає багато чинників [1, 11, 12]: фізико-хімічні властивості нафтопродукту, вміст у ньому корозивно-активних домішок; наявність органічних і неорганічних речовин, які можуть утворювати захисні плівки на металевій поверхні, та бактерій; кислотність середовища.

Корозія внутрішніх поверхонь резервуарів. Середовище в кожному резервуарі характеризується певними властивостями, які залежать від складу нафтопродукту, температури довколишнього середовища, способі побудови та конструкції резервуару, а також наявності в ньому різних допоміжних систем (мішалки, нагрівального пристрою, захисного покриву, системи електрохімічного захисту та ін.).

Корозивну активність експлуатаційного середовища визначають: тип нафти, природа та кількість корозійних агентів. Це можуть бути тверді частинки з тенденцією до осідання, рідини (водні розчини солей) або корозивні гази (CO_2 або H_2S). Стимулятором корозії є FeS . Незначна корозивна агресивність властива нафті з високим вмістом парафінів. Так, швидкість корозії сталі знижується зі збільшенням вмісту парафінів у нафті [13].

Ступінь агресивного впливу середовищ на внутрішній поверхні конструкцій резервуарів належить приймати згідно зі СНиП 2.03.11-85 [14] (табл. 1).

Корозія резервуарів зберігання нафти зумовлена присутністю води, яка надходить з нафтопродуктами (підтоварна вода) або конденсується у верхній частині з газової фази. Оскільки нафта знаходиться над шаром підтоварної води, вона насичується нею. Розчинність води в нафті, як правило, низька і залежить від температури [10]. Вода постійно потрапляє до резервуару з кожним новим його наповненням та внаслідок конденсації з повітря, тому її періодично вилучають. І хоч нафта не бере безпосередньої участі в корозійному процесі, з нею надходить не тільки вода, але й інші активні складники, зокрема, кисень та сірководень. Солі та органічні кислоти з вуглеводневої фази

можуть переходити у водну фазу та сприяти зниженню її рН.

У резервуарі зберігання нафти корозія протікає у двофазній системі «нафта – вода». Метал частково змочується водою і утворюється тонкий шар води між металом та органічною фазою товщиною $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ см (рис. 1) [15]. Розчинність кисню в органічній фазі (60...70 ppm) вища, ніж у водній (8 ppm), тому концентрація кисню у тонкому шарі води більша, ніж в об'ємі водного середовища. Тобто утворюється своєрідна локальна електрохімічна гальванопара ділянок металу, що контактують з водним середовищем різної аерації. Корозійні процеси протікають на межі розділу двох фаз: анодна ділянка у водній фазі, а катодна – у тонкому шарі води. Тому глибокі корозійні пошкодження спостерігаються саме на межі розділу двох фаз «електроліт – нафта».

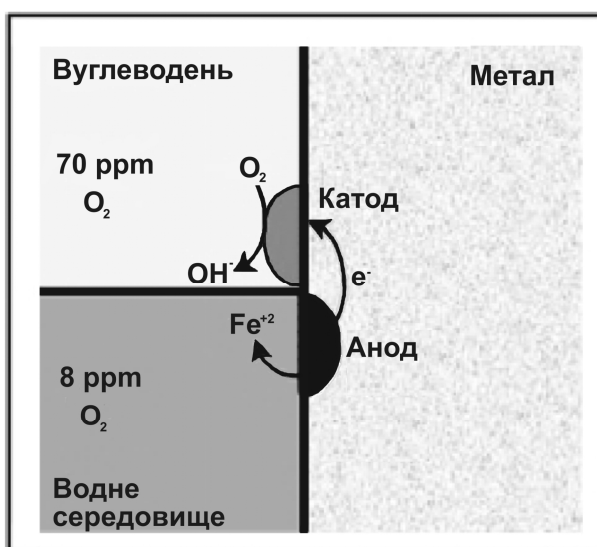


Рисунок 1 – Схема корозії малоуглецевої сталі в середовищі «вуглеводень – водне середовище» [15]

Внутрішня корозія нафтосховищ залежить від типу резервуару [16, 17]. Корозія у газовій фазі резервуарів з конічним дахом (покришка та верхні пояси) відбувається внаслідок конденсації вологи на холодних поверхнях при зниженні температури навколишнього середовища (добові коливання). Чим тонша плівка конденсованої вологи, тим легше вона насичується киснем та іншими корозивними складниками і інтенсивніше кородує метал. Крім того, у піддаховому просторі резервуарів знаходиться корозивно-агресивне газове середовище з H_2S , CO_2 , різними органічними та неорганічними леткими сполуками, яке руйнує внутрішню поверхню даху резервуару та його несівні конструкції, розташовані над поверхнею нафти. Активно розвивається точкова (пітингова) та щілинна корозія, гальванічна корозія зварних з'єднань, що призводить до утворення наскрізних пошкоджень у покрівлі резервуару. Тому дах резервуарів виходить з ладу набагато частіше, ніж верхні пояси [1, 8, 10, 17, 18]. Корозія

плаваючих дахів нафтосховищ є незначною і не потребує захисту. Як правило, плаваючий понтон резервуару з плаваючим дахом також не потребує захисту за умови, що люк закритий.

Середні пояси резервуару, які контактують з нафтою, кородують мало. Найінтенсивніша корозія властива нижній частині резервуару внаслідок акумулювання на дні води. Сконденсована вода, стікаючи вниз, розчиняє солі та інші речовини з нафти, а, отже, стає мінералізованою і тому агресивнішою. З іншого боку, в результаті добових коливань температури нафта переміщується вздовж стінок резервуару, а під час її руху зверху вниз кисень повітря переноситься до поверхні металу, що контактує з підтоварною водою, тому фактично метал кородує з кисневою деполіаризацією в умовах вільного доступу кисню з атмосфери. Це прискорює корозію металу. З часом експлуатації проблема ускладнюється, коли корозивно-активна підтоварна вода змішується зі шламом дна резервуару. Зазначимо, що періодичне віддалення більшої частини підтоварної води не усуває проблему, оскільки це лише підвищує концентрацію корозивних складників у воді, яка залишилась, і, відповідно, прискорює корозію металу.

При зберіганні сірковмісних нафтопродуктів на металевих конструкціях, що контактують з газовою фазою, створюються внаслідок конденсації вологи сприятливі умови для інтенсивного розвитку електрохімічної корозії [18]. Внаслідок цього корозія металу в газовій фазі виявляється вищою, ніж у водній та нафтовій. За результатами півторарічних досліджень резервуарів зберігання сірковмісної нафти виявлено [18], що корозія має яскраво виражений локальний характер. Швидкість загальної корозії у газовій та нафтовій фазах резервуарів товарної та сирової нафти зменшується впродовж періоду випробувань у 2-4 рази, а у водній фазі резервуару сирової нафти – залишається практично незмінною (табл. 2). Загалом встановлено, що умови корозії сталі менш агресивні за дії сирової нафти, порівняно з товарною нафтою.

Швидкість локальної корозії, визначена за глибиною корозійних уражень, сталі Ст3 в газовій та нафтовій фазах товарного резервуару спадає в часі, а резервуару сирової нафти – стабілізується після початкового зниження. Після 12,9 тис. год. експозиції швидкість локальної корозії у всіх трьох фазах резервуару сирової нафти та в газовій фазі товарного резервуару виявилась практично однаковою і становила 0,027...0,028 мм/рік (табл. 2). В товарному резервуарі найбільш корозивно небезпечною зоною виявилась газова фаза, де швидкість корозії в 5-6 разів вища, ніж у нафтовій [18].

Механічні домішки, що присутні у нафтопродукті, прискорюють корозію, оскільки усувають з поверхні металу продукти корозії і інших нашарувань, забезпечуючи доступ до нього агресивного середовища. Інтенсивність корозійного руйнування днищ збільшується, коли в пластових водах міститься хлорид магнію, який при гідролізі утворює хлоридну кислоту,

Таблиця 2 – Швидкість загальної та локальної корозії (мм/рік) сталі Ст3 в резервуарах із сірковмісною нафтою [18]

Резервуар	Середовище	Тривалість натурних випробувань в год., період випробувань		
		5112, січень-липень 2004 р.	7320, січень-листопад 2004 р.	12912, січень 2004 р. – липень 2005 р.
Швидкість загальної корозії				
Товарний	газ	0,018	0,0053	0,0085
	нафта	0,00042	0,0016	0,00015
	вода	0,021	0,0042	-
Сировинний	газ	0,0008	0,0015	0,00021
	нафта	0,00047	0,0006	0,00023
	вода	0,002	0,0018	0,0027
Швидкість локальної корозії				
Товарний	газ	0,120	0,043	0,027
	нафта	0,051	0,010	0,0047
	вода	0,137	0,021	-

Таблиця 3 – Швидкість корозії (*K*) та глибинний показник корозії (*Π*) деградованої сталі Ст3сп різних ділянок нафтового резервуару у корозивних середовищах [19]

Ділянка	Підтоварна вода		Нафто-водне середовище з розділом фаз		Нафто-водна емульсія	
	<i>K</i> , мг/(м ² ·год)	<i>Π</i> , мм/рік	<i>K</i> , мг/(м ² ·год)	<i>Π</i> , мм/рік	<i>K</i> , мг/(м ² ·год)	<i>Π</i> , мм/рік
Верхній пояс	28,0	0,031	59,0	0,066	12,2	0,014
Середній пояс	13,2	0,015	50,0	0,055	11,9	0,013
Нижній пояс	28,5	0,032	66,0	0,074	12,4	0,014
Дно	22,5	0,025	58,0	0,065	12,2	0,014

Таблиця 4 – Електрохімічні параметри сталі Ст3сп різних ділянок нафтового резервуару у підтоварній воді з нафтосховища Плоцького НПЗ після близько 25 років експлуатації [23]

Ділянки резервуару	$-E_{кор}$, В	$i_{кор} \cdot 10^6$, А/см ²	Константи Тафеля, В				R_p , Ом·м ²
			$-b_k$	b_a	$-a_k$	$-a_a$	
Верхній пояс	0,51	6,7	0,16	0,13	0,61	0,43	0,47
Середній пояс	0,49	3,3	0,17	0,17	0,63	0,41	1,12
Нижній пояс	0,57	8,6	0,14	0,12	0,64	0,49	0,33
Дно	0,53	7,3	0,15	0,12	0,60	0,48	0,40

що суттєво прискорює процес руйнування днищ. Корозійному руйнуванню значною мірою сприяє також підігрівання нафтопродуктів.

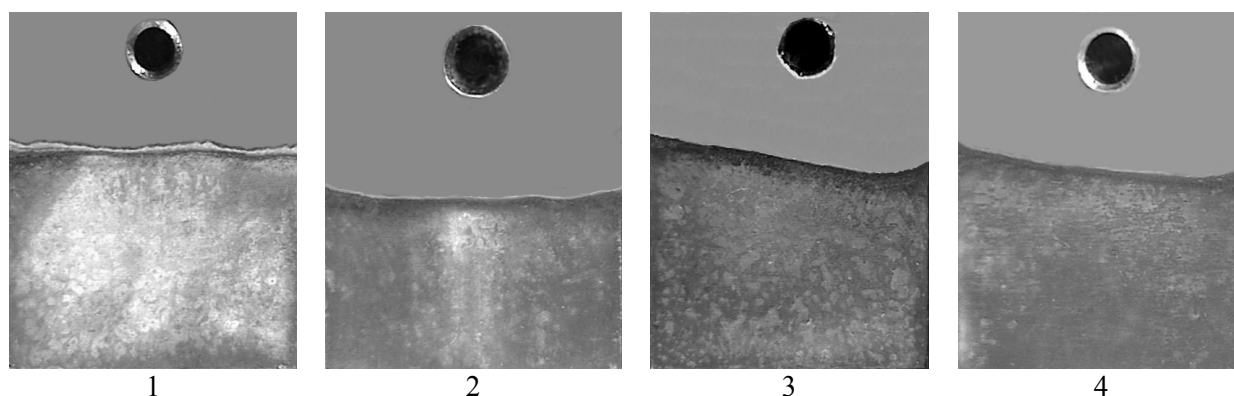
Деградація опірності корозії внаслідок тривалої експлуатації резервуару. Тривала експлуатація конструкційних сталей за сумісної дії механічного навантаження та наводнювального середовища зумовлює деградацію фізико-механічних властивостей металу [19-23]. Це стосується і сталених резервуарів, зокрема їх опірності корозії.

Деградована сталь Ст3сп резервуару зберігання нафти, яка в процесі тривалої (близько 25 років) експлуатації контактувала з підтоварною водою (стінка поблизу дна та дно) або її конденсатом (верхній пояс), характеризується нижчою корозійною тривкістю у підтоварній воді порівняно з металом середніх поясів резервуару, який під час експлуатації контактував лише

з нафтою та найменше зазнав агресивного впливу корозивного середовища (табл. 3).

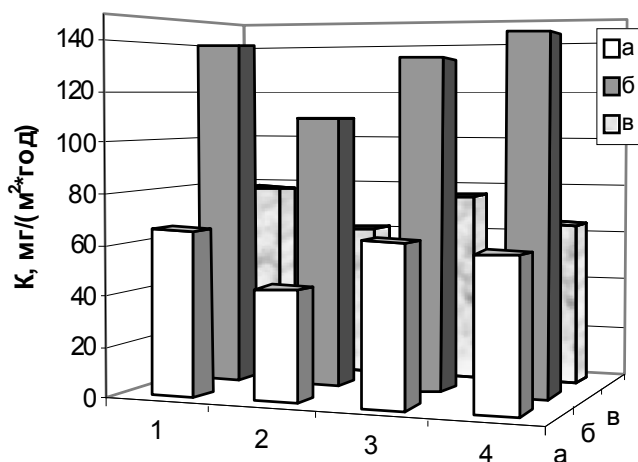
Нафто-водне середовище з розділом фаз є агресивнішим порівняно з підтоварною водою та нафто-водною емульсією (табл. 4). Особливість корозійних процесів у даному середовищі визначається ефектом “тонкого шару” електроліту, який полягає у затягуванні тонкого шару підтоварної води під шар нафти (рис. 2) [23]. Внаслідок вищої корозивної активності деградованої сталі на металі тих ділянок, які в процесі експлуатації швидше кородували, спостерігається інтенсивніше затягування підтоварної води під нафтову фазу.

Деградація металу конструкції в процесі експлуатації викликає суттєве погіршення його корозійної тривкості. Сталі, яка в процесі експлуатації контактувала з корозивно агресивнішим середовищем (підтоварна вода, водний



1 – верхній пояс; 2 – середній пояс; 3 – нижній пояс; 4 – дно резервуару

Рисунок 2 – Особливості корозії експлуатованої сталі СтЗсп різних ділянок резервуару у двофазній системі “нафта-вода” з межею розділу фаз [23]



1 – верхній пояс; 2 – середній пояс; 3 – нижній пояс; 4 – дно резервуару; а – без навантаження; б – в часі навантаження $\sigma = 430$ МПа; в – після попереднього навантаження $\sigma = 430$ МПа

Рисунок 3 – Швидкість корозії K у підтоварній воді з нафтоховища Плоцького НПЗ (Польща) експлуатованої сталі СтЗсп різних ділянок резервуару ([19])

конденсат), властивий вищий ступінь деградації та нижчий опір корозії порівняно зі сталлю, яка попередньо (під час експлуатації) контактувала з нафтою. Такі електрохімічні параметри (табл. 4), як потенціал корозії $E_{кор}$, густина струму корозії $i_{кор}$, поляризаційний опір R_p , константи Тафеля a_k , b_k , a_a , a_k для сталі з різних ділянок резервуару є чутливими до корозійної деградації металу та корелюють із корозійною тривкістю металу цих ділянок [23]. Так, найвід’ємніший потенціал корозії (-0,57 В) та найнижчий поляризаційний опір ($0,33 \text{ Ом}\cdot\text{м}^2$) у підтоварній воді властиві сталі нижнього поясу резервуару, яка у процесі експлуатації контактувала з підтоварною водою, а найбільш корозійнотривким є матеріал середнього поясу резервуару, що в процесі експлуатації контактував з найменш агресивним середовищем – нафтою. Потенціал корозії сталі середнього поясу резервуару становить -0,49 В, а її густина струму корозії у 2,6 рази нижча, ніж сталі нижнього поясу резервуару.

Досліджено вплив тривалого статичного, а також попереднього короткочасного розтягування без наступного механічного навантажен-

ня, на корозійну тривкість у підтоварній воді експлуатованої сталі СтЗсп різних ділянок резервуару, використовуючи гравіметричний та електрохімічний експрес-метод та враховуючи, що механічні напруження можуть впливати на електрохімічну поведінку, швидкість і характер корозійних руйнувань конструкційних сталей [19]. Встановлено, що швидкість корозії лінійно зростає зі збільшенням рівня напружень розтягування. Вони зміщують електродний потенціал в негативний бік за рахунок збільшення термодинамічної нестійкості і механічного руйнування захисних плівок та полегшують, особливо в пластичній області, анодний та катодний процеси.

Навантаження до значних пластичних деформацій інтенсифікує корозію деградованої сталі (швидкість корозії зростає у 2-6 разів), проте зменшує відмінність між ступенем деградації різних ділянок резервуару. Попередня пластична деформація без прикладання навантаження менше впливає на корозійну тривкість сталі, ніж навантаження у процесі випробувань (рис. 3) [19]. Вплив тривалого статичного навантаження максимальний для сталі верхнього

поясу резервуару з найвищим опором корозії без навантаження (з найменшим ступенем деградації при експлуатації). Швидкості корозії навантажених зразків з різних ділянок різняться між собою на 20%, тоді як ненавантажених – в 1,5 рази, тобто навантаження нівелює відмінності у станах матеріалу, спричинені тривалою експлуатацією. Очевидно, значні пластичні деформації змінюють стан металу у тому ж напрямі, що і тривала експлуатація.

Вплив біологічного чинника на корозію резервуару. Останнім часом інтенсивні корозійні пошкодження як зовнішніх, так і внутрішніх поверхонь резервуарів все частіше пов'язують із дією мікроорганізмів [8, 24-28]. Це переважно хемотропні мікроорганізми, які акумулюють енергію в результаті протікання окисно-відновних реакцій. Мікроорганізми здатні атакувати більшість органічних сполук у широкому діапазоні температур (0...95 °С). У діапазоні 20...30 °С більшість бактерій та грибів-руйнівників виявляють максимальну активність. Процес біокорозії у резервуарі складний, в ньому можуть брати участь багато різних мікроорганізмів – бактерії, гриби та найпростіші [24,25].

Найчастіше із резервуарів виділяють сульфатвідновлюючі (*Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium*, *Desulfobulbus*, *Desulfotomaculum*), тіосульфатредукуючі (*Thiobacillus Thiooxidans*, *Thiobacillus Ferrooxidans*, *Thiobacillus Thioparvus*), кислотопродукуючі, денітрофікуючі, вуглеводеньокислюючі, залізо- і марганецьокиснювальні бактерії та ін. [12, 25-27, 29-31].

За допомогою інфрачервоної спектроскопії та ядерного магнітного резонансу досліджено [29] біодеградацію нафти і виявлено утворення первинного спирту: мікроби сприяють перетворенню $(-CH_2-CH_2)_n$ в $R-CH_3$ та $R-CH_2OH$. Біодеградації органічних сполук нафти сприяють гетеротрофні бактерії. Така деградація починається на межі розділу фаз «нафта – вода». За рахунок автотрофів (наприклад, *Gallionella*, *Legionella*) іони Fe^{+2} окислюються до Fe^{+3} [26].

Найактивнішими агентами біокорозії є сульфатвідновлювальні бактерії [10, 12, 24, 25]. Вони добре розвиваються у місцях застою води, а їх інтенсивній репродукції сприяють відсутність або низький вміст кисню, наявність живильного середовища (органічні жирні кислоти або вуглеводні) та сульфатів або інших сполук окисненої сірки, які діють як акцептори електронів у їх метаболізмі. Бактерії стійкі і швидко розмножуються, прискорюючи корозію внаслідок впливу як на катодні, так і анодні процеси.

Велике значення для життєдіяльності мікроорганізмів має рН середовища (певні індивідуальні мікроорганізми адаптовуються до конкретних діапазонів рН) та концентрація кисню у підтоварній воді (аеробні, факультативні та анаеробні мікроорганізми).

Корозія зварних з'єднань нафтових резервуарів. Інтенсивність корозійних пошкоджень в зонах зварних з'єднань резервуарів є значно вищою, ніж в основному металі. Зварним

з'єднанням властива хімічна та структурна неоднорідність, що інтенсифікує електрохімічну корозію. За статистикою характерними місцями руйнувань вертикальних сталевих резервуарів є уторні та монтажні зварні з'єднання [3, 32], оскільки їм властива висока ймовірність появи технологічних (дефекти зварювання) та експлуатаційних (тріщини механічного та корозійного походження) пошкоджень. Так, за результатами обстежень тривало експлуатованих резервуарів [33, 34] виявлено велику кількість дефектів зварних з'єднань (підрізи, пори, дефекти форми шва, непровари, шлаки), а найінтенсивніший ріст дефектів зафіксовано у конструкціях з терміном експлуатації понад 30 років.

Досвід експлуатації резервуарних парків нафтових родовищ свідчить [35], що вертикальні сталеві резервуари зберігання нафти, які були відремонтовані ручним електродуговим зварюванням із заміною вуглецевої сталі на низьколеговану 09Г2С, часто руйнуються за корозійним механізмом, насамперед, у зоні термічного впливу уторного шва. Одночас зварні з'єднання, виготовлені заводським електродуговим зварюванням, практично не кородують, навіть у H_2S -вмісних середовищах.

Експлуатаційні тріщини виявляють у зварному з'єднанні корпусу резервуару з його дном [36] і є результатом чутливості металу до корозійно-механічного руйнування. Зазначимо, що роль механічних напружень значуща, очевидно, і на стадії зародження тріщини, через інтенсифікацію корозійних процесів на деформованому матеріалі.

Механічна та корозійно-механічна міцність сталей резервуарів. Вивчаючи статистику руйнувань резервуарів, автори праць [3, 32] відзначають, що на практиці більшість випадків крихкого руйнування вертикальних сталевих резервуарів виникає від дефектів зварювання або тріщин малоциклової втоми, які виникають поблизу місць концентрації напружень. Характерними місцями руйнувань є технологічні отвори, уторні та монтажні з'єднання [35, 37-39].

Найкраще ризик крихкого руйнування металу характеризують ударна в'язкість і тріщиностійкість. Оскільки пониження температури знижує опірність крихкому руйнуванню, особливо у місцях концентрації напружень, важливими є низькотемпературні оцінки цих характеристик, які значною мірою залежать від хімічного складу сталей [3]. Так, вуглець негативно впливає на ударну в'язкість та критичну температуру крихкості сталі, тому його вміст обмежують 0,20...0,22%. Марганець при вмісті до 0,65% позитивно впливає на механічні властивості та зварюваність сталі, одночасно зменшуючи схильність металу до крихкого руйнування. Наявність кремнію у концентрації понад 0,25% може призвести до погіршення зварюваності металу. Суттєвим для властивостей сталей за низьких температур є вміст сірки, який не повинен перевищувати 0,04 %, при цьому вона не повинна бути у вигляді сульфідних стрічок, які створюють не тільки концентрацію

Таблиця 5 – Механічні характеристики експлуатованої сталі СтЗсп нафтового резервуару [19]

Показник	Ділянка резервуару			
	верхній пояс	середній пояс	нижній пояс	дно
Твердість, НВ	126	108	130	123
Границя міцності, Мпа	488	440	478	435
Границя плинності, МПа	278	263	273	266
KCV , Дж/см ²	72	153	62	84

напружень, але й сприяють водневу розшаруванню.

Тривала експлуатація сталей нафтових резервуарів призводить до втрати початкових механічних властивостей. Причинами цього може бути, з одного боку, тривале механічне навантаження, особливо циклічне, а з іншого – наводнювальний вплив робочого середовища, а також сумісна дія цих чинників. Так, ударна в'язкість KCV за методом Шарпі є чутливою до експлуатаційної деградації сталі СтЗсп нафтового резервуару: найвищий KCV властивий сталі середнього поясу, яка контактувала впродовж експлуатації лише з нафтою, а найнижчий – сталі нижнього поясу резервуару (табл. 5) [6].

В праці [40] стверджується, що для резервуарів при циклічному навантаженні, яке перевищує межу плинності, руйнування може відбутись за кількості циклів навантаження всього кілька тисяч, тобто в умовах малоциклової втоми, тоді як нормативні вимоги встановлюють величину 2×10^6 циклів. Згідно з аналізом роботи резервуарів [41] термін експлуатації резервуарів складає лише $10^4 \dots 10^5$ циклів навантаження.

Для нафтосховищ актуальна проблема впливу сірководню [1, 18], який не тільки пришвидшує корозію та сприяє появі різного виду корозійних пошкоджень, але й сприяє корозійно-водневу, корозійно-механічному та воднево-механічному руйнуванням. Корозійно-водневе руйнування, на відміну від сірководневого розтріскування, відбувається без прикладених навантажень і проявляється у поверхневому пухирінні та утворенні внутрішніх пор та розшарувань. Причиною такого руйнування є дія водню, який виділяється внаслідок електрохімічних реакцій на поверхні металу, абсорбується сталлю в атомарному стані та створює в металі високі тиски в зв'язку з його рекомбінацією до молекулярного стану. Механічні напруження посилюють проникнення водню, тому метал здатний акумулювати більшу кількість водню, а наявність концентраторів напружень не тільки ослаблює міцність металу з механічної точки зору, але й виступає чинником вищої локальної концентрації водню саме в місцях концентрації напружень.

Стимуляторами наводнювання сталі є сірководень, сульфід заліза та органічні домішки в нафтовій суміші. Інтенсивність наводнювання сталі в сірководневих середовищах значною мірою залежить від типу продуктів корозії, що утворюються в результаті корозії, що, в свою

чергу, залежить від структури сталі, її хімічного складу, температури, тиску, рН та складу середовища. Головною причиною зростання наводнювання сталі в присутності H_2S є гальмування стадії рекомбінації атомів водню, що підвищує частку утвореного електрохімічним способом водню, що абсорбується металом [35]. Опір сталей сірководневу корозійному та водневу розтріскуванню значною мірою залежить від їх мікроструктури [42]. Так, пониженою опірністю до сірководневого корозійного розтріскування характеризуються границі зерен, а опірність сталей до водневого розтріскування тісно пов'язана з дефектами мікроструктури: неметалічними включеннями, твердофазними компонентами та ін.

Деградована сталь різних ділянок резервуару відзначаються різною схильністю до корозійного розтріскування, що вказує на деградацію вихідних властивостей сталі упродовж тривалої експлуатації. Так, за умови наводнювання сталей (поляризація -500 мВ) найвищим рівнем пластичності характеризується сталь середнього поясу, яка в процесі експлуатації резервуару контактувала лише з нафтою [6]. У той же час матеріал, який тривалий час контактував з підтоварною водою (нижній пояс та дно), виявили значну схильність до розтріскування у підтоварній воді за механізмом водневого окрихчення. Встановлено, що відмінності у стані металу, пов'язані з його тривалою взаємодією з підтоварною водою в експлуатаційних умовах як статичного, так і циклічного навантажень, виявляються різкіше за експериментів, які оцінюють схильність металу до водневої крихкості.

Тривала експлуатація в умовах впливу середовищ призводить до деформаційного старіння металу, тобто до зниження опору крихкому руйнуванню (коефіцієнт деформаційного старіння сталей після 25 років експлуатації складає 1,1...1,34) [37]. Характеристики міцності незначно відхиляються від нормативних значень, проте суттєво знижуються характеристики пластичності (рис. 4). Оцінки механічних характеристик різних зон зварного з'єднання в процесі експлуатації сталі 09Г2С свідчать, що найінтенсивніші деградаційні процеси впродовж 20 років експлуатації відбулися в зоні термічного впливу: границя плинності підвищується на 12...13%; відносне видовження знижується на 25...30%, а мікротвердість різних зон знаходилась у діапазоні 1400...2200 МПа.

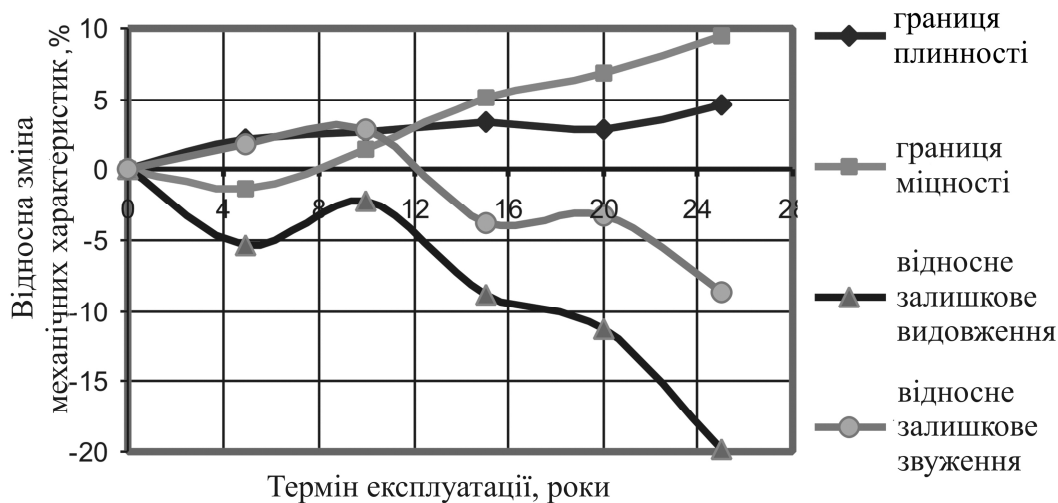


Рисунок 4 – Відносна зміна механічних характеристик сталі 09Г2С залежно від терміну експлуатації [37]

Протикорозійний захист внутрішніх поверхонь резервуарів. Захист резервуарів від корозії забезпечують технологічними заходами (знесолення та зневоднення нафти, очищення проміжних та кінцевих продуктів від сірководню, води та кисню, застосування інертного газового середовища, очищення дна резервуару від шламу тощо), хіміко-технологічними (застосування інгібіторів, бактерицидів, нейтралізація), заміною кородуючих елементів обладнання на елементи з корозійноотривких матеріалів, нанесенням систем лакофарбових або металізаційно-лакофарбових захисних покриттів, застосуванням гумування або іншої обробки днища, електрохімічного захисту (протекторного або катодного) [1, 9, 17, 27, 35, 43-48].

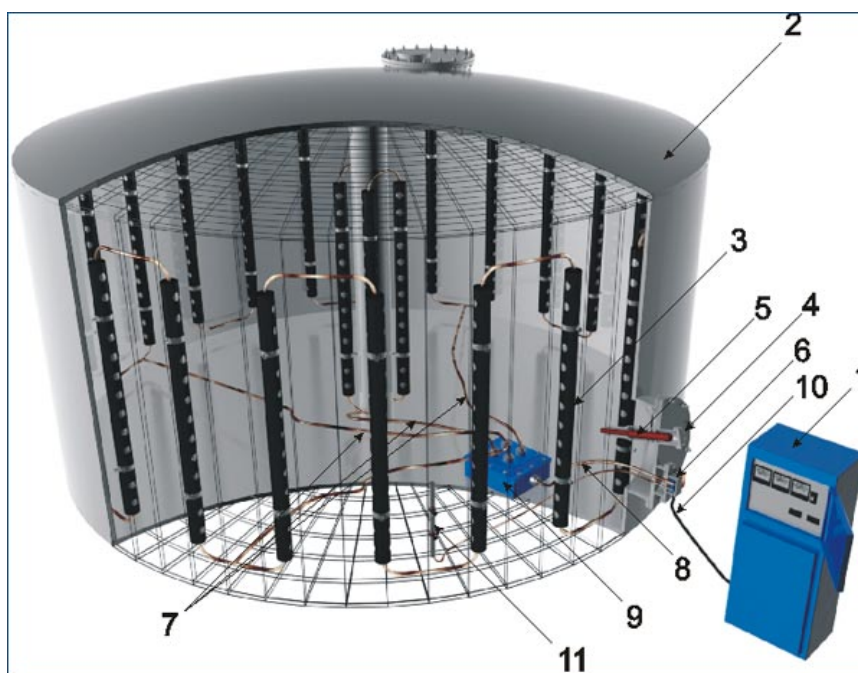
Найпоширенішим методом протикорозійного захисту є нанесення захисних покриттів на внутрішню поверхню резервуарів, хоча затрати можуть складати 40...45% первинної вартості резервуару. Захисні покриття повинні бути атмосферно- та вологотривкими, безпористими, мати високі адгезію до металу та механічну міцність на згин та удар, опірність старінню впродовж тривалого терміну експлуатації. Для протикорозійного захисту сталевих резервуарів використовують тільки масло-водо-бензотривкі лакофарбові матеріали, які здатні утворювати корозійноотривкі захисні покриття в умовах холодного сушіння або твердіння.

Основним критерієм, що забезпечує високі захисні властивості та довговічність лакофарбових покриттів, є, в першу чергу, якість підготовки поверхні. Автори [49] вважають, що тільки при абразивноструминній обробці підготовка поверхні найефективніша. Зазначимо, що традиційна суха абразивноструминна обробка забруднює оточуюче середовище частинками абразивного пилю, надзвичайно шкідливого для людського організму. Тому в країнах Європою традиційна піскоструминна обробка заборонена, а як альтернативу пропонують установки для гідро- або гідроабразивного очищення поверхні металоконструкцій та споруд [50, 51]. У

Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка та ДПЦ "Техно-Ресурс" НАН України розроблено регламент та відповідне технічне забезпечення гідроабразивного очищення металевих поверхонь перед нанесенням лакофарбових покриттів [47, 49].

Розроблена система *Q-Tank* [52] для захисту внутрішніх поверхонь резервуарів від корозії, яка виключає можливість тривалого протікання. Внутрішній допоміжний герметик гарантує цілісність захисного покриття, зменшуючи витрати на його періодичні обстеження. Захист поєднує гнучку еластичну панельну обшивку, яка щільно прилипає до внутрішніх стінок та дна резервуару, зі жорстко закріпленою скловолокнистою системою, до якої не ставляться особливі вимоги щодо її адгезії до сталевій основі, тому підготовчі роботи є мінімальними. Клейкі та міцні панелі виготовляють заздалегідь, їх можна скрутити для того, щоб опустити через люки резервуару. Всередині резервуару панелі розгортають та фіксують одну біля одної до внутрішніх стінок та днища резервуару. На зворотній стороні панелі знаходиться полімерна сітка *Polygrid*, яка забезпечує конструкційну цілісність та повітряний простір між сталевією стінкою та поверхнею панелі. Поверхня панелі, обернена всередину резервуару, є полімембранною, покритою гнучким епоксидним покритвом для забезпечення протикорозійного захисту. Його верхній шар розпилюється на систему тоді, коли вона змонтована. В результаті отримують безшовний резервуар.

Сучасні вітчизняні резервуари для нафтової промисловості виготовляють зі сталей 16ГС або 09Г2С з комплексним захистом від корозії, який включає 4...5 шарів захисних ізолювальних покриттів у поєднанні з електрохімічним захистом, що підвищує термін служби резервуарів у 2...3 рази [18]. Електрохімічний захист реалізують через системи протекторного або катодного захисту. Протекторний захист є найбільш освоєним методом захисту від корозії, спричиненої підварною водою. Його реалі-



1 – станція катодного захисту, 2 – резервуар, 3 – анодний заземлювач, 4 – монтажний люк, 5 – пункт вимірювання потенціалу, 6 – ввідна коробка, 7 – анодні виходи, 8 – дренажний кабель, 9 – з'єднувальна коробка, 10 – кабель живлення, 11 – сталевий вимірювальний електрод

Рисунок 5 – Схема катодного захисту внутрішньої поверхні сталевих резервуарів зберігання нафти [54]

зують з використанням одиничних або групових протекторних установок. Монтаж протекторів доволі простий, впродовж всього періоду експлуатації вони не потребують обслуговування. Співвідношення затрат на захист резервуарів протекторами та захисними покриттями становить 1:2 [53].

Катодний захист внутрішньої поверхні резервуарів здійснюють установкою катодного захисту (рис. 5), перетворювач якої слід розміщувати за межами обвалованої території [54]. Корпус резервуару слугує катодом, а заземлювачі – анодом. Анодні заземлювачі розташовуються вертикально або горизонтально симетрично відносно монтажного люку, де знаходяться пункт вимірювання потенціалу та ввідна коробка. Ефективність катодного захисту визначають за величиною катодної поляризації.

Катодний захист резервуарів дає можливість економити вартісні анодні матеріали – магній, алюміній, цинк. Проте його застосування лімітується небезпекою загоряння газоповітряної суміші та нафти. За системами протекторного і катодного захисту резервуару здійснюють контроль вимірюванням потенціалів в одній або кількох точках резервуарів.

Для протикорозійного захисту внутрішньої поверхні резервуарів зі сірковмісною нафтою та для недопущення пожеж та вибухів природне внутрішнє газове середовище заміщують інертними газами, найчастіше азотом. Азот використовують також для компенсації розрідження у резервуарі. Використання *азотної подушки* не тільки знижує швидкість корозії металевих поверхонь, але й призводить до змі-

ни складу корозійних відкладень, які визначають пожежовибухобезпечність нафтового резервуарного парку [55], що пояснюють зміною основного деполіаризатора процесу O_2 на H_2S . Визначена критична концентрація кисню в газовій фазі резервуарів, при якій відбувається зміна хімічного складу корозійних відкладень, – від інертного моносисульфиду до пірофорного дисисульфиду заліза.

До *інгібіторів корозії*, які застосовуються в нафтовій промисловості, поряд з загальними вимогами високої ефективності захисту (не менше 80%), економічності доцільності їх застосування, технологічності, нетоксичності, вибухотехнічної безпеки, стабільності сировинної бази, висуваються спеціальні вимоги. Так, інгібітор не повинен погіршувати товарні якості нафти та нафтопродуктів або погіршувати виробничі показники випуску цієї продукції. Він повинен гальмувати локальну корозію (пітингова, виразкова, канавкова) і наводнення; захищати від корозійно-механічного руйнування, не погіршувати процесів деемульгації нафти, не впливати на вторинні каталітичні процеси – гідрування, крекінг, гідроочищення нафти та виявляти відчутний ефект післядії [1, 15].

Для інгібіторного захисту внутрішніх поверхонь резервуарів зберігання нафти застосовують як звичайні водорозчинні неорганічні інгібітори, наприклад, нітрити або поліфосфати, так і органічні інгібітори [15, 27, 44, 45, 48, 56-65]. Найбільше застосування знаходять азот- [1, 56, 57], сірко- [1, 56] та фосфорвмісні [58, 59] сполуки, схильні до утворення проміжних поверхневих комплексів, а також високомоле-

кулярні кисеньвмісні органічні сполуки [58, 59].

Інгібітори, які застосовують для захисту резервуарів, повинні гальмувати корозію у двофазній системі «нафта – вода». Зауважено [66], що інгібітори, які ефективні у водній фазі, можуть мати низький сумарний для двофазної системи ефект. Особливо це стосується системи «нафта – вода із сірководнем». Це пов'язано з тим, що такі речовини слабо гальмують корозію у вуглеводневій фазі, бо їх концентрація у тонкому шарі електроліту недостатня. При цьому треба враховувати і те, що в умовах вибіркового змочування тверді тіла з гідрофільною поверхнею краще адсорбують поверхнево активні речовини з неполярної фази. Тіла з гідрофобною поверхнею, навпаки, краще адсорбують ці речовини з полярної фази [67]. Оскільки 95% втрати маси припадає на поверхню, яка контактує в тонких шарах електроліту з вуглеводневою фазою, інгібітори для двофазних систем повинні бути специфічними та сприяти гідрофобізації поверхні сталі. Часто застосовують композиції нафто- та водорозчинних інгібіторів.

Прогресивним методом захисту верхніх поясів та покрівлі нафтоховищ є застосування легких інгібіторів корозії [9, 68] – клас сполук з обмеженим тиском парів. Хімічні агенти у вигляді парів доставляються через газовий простір та конденсуються на поверхні металу, створюючи захисну плівку. Термін служби існуючих систем захисту легкими інгібіторами становить 1...5 років. Механізм захисту від корозії залежить від сполук легких інгібіторів та характеристик металу, який захищають. Розроблено спеціальні пристрої та методи, які доставляють легкі інгібітори корозії у верхню частину резервуарів тоді, коли повітря і/або газу починають впливати на незахищену поверхню металу [68].

Досліджено кілька різних сумішей легких інгібіторів корозії, включаючи: аміни, імідазоліни, триазолі, сульфоналі та ін. [68]. Тиск парів досліджених інгібіторів знаходиться в діапазоні 10^{-4} ...10 Па. Якщо концентрація інгібіторів рівна тиску парів, ефективність захисту становить 70...90%. При зниженні концентрації легких інгібіторів швидкість корозії зростає, і в деяких випадках може бути вищою, ніж без застосування інгібітора. У праці [69] наведено різні пристрої для введення інгібітора в резервуар.

Доцільно при гідровипробах резервуарів додавати у воду водорозчинні інгібітори [70]. Досліджено захисну дію кількох інгібіторів корозії на основі амінів, триазолу, неорганічних та органічних солей, рослинних олій та ін. Інгібовані розчини можуть бути використані для кількох випробувань, заощаджуючи при цьому час і кошти на їх приготування та утилізацію. Додатковою їх перевагою є те, що ефект післядії інгібіторів сягає 24 місяці. Запропоновані інгібітори мають низький рівень токсичності.

Для захисту резервуарів зберігання нафти від мікробіологічної корозії рекомендується використовувати речовини з біоцидними влас-

твостями [10, 12, 24, 25, 27, 28, 71]. До *інгібіторів біокорозії* ставлять такі вимоги [71]: ефективність проти широкого спектру типів бактерій, активність за низьких концентрацій, швидкодія, нетоксичність / безпечність у використанні, тривалий термін зберігання в несприятливих умовах, неагресивність до матеріалів резервуару, нелеткість та нелегкозаймистість, а також інертність до інших хімічних речовин та несприяння бактеріальній резистентності.

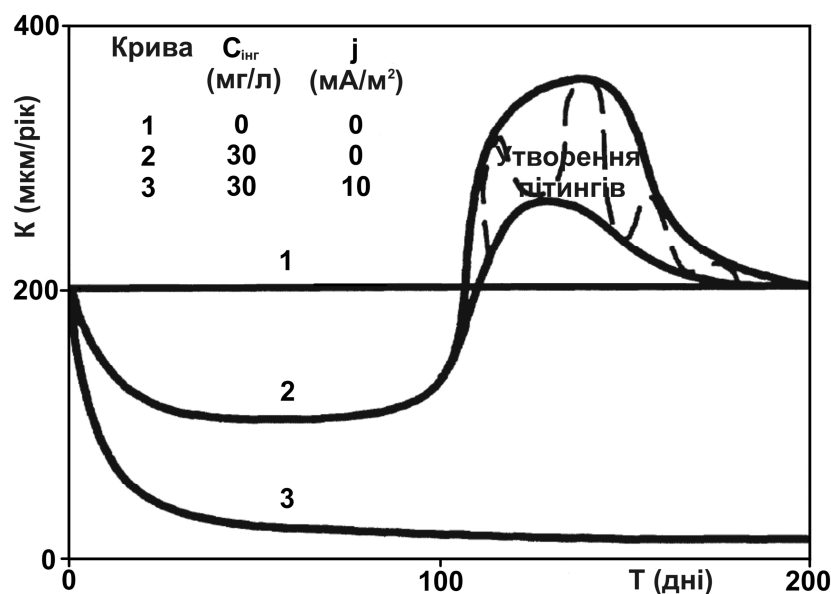
Існує широкий спектр бактерицидних сполук, які поділяють на два основних типи – окиснювальні (як правило, неорганічні сполуки) і неокиснювальні (як правило, органічні сполуки). Хлор або гіпохлорит часто використовуються як дезинфікуючі засоби, вони порівняно недорогі і їх можна дозувати постійно за низьких концентрацій [71]. Комерційні неокиснювальні бактерициди є, як правило, сумішшю декількох окремих активних інгредієнтів (часто глутаральдегід та/або формальдегід у суміші з поверхнево-активною речовиною, або тетракіс гідроксиметил-фосфонію сульфат у суміші з поверхнево-активною речовиною), застосовують також інші активні речовини (наприклад, бігуаніди, ізотіазолони). Для пригнічення процесу біогенної сульфатредукції за участю сульфатвідновлювальних бактерій у нижній частині резервуарів зберігання нафти ефективними є інгібітори-біоциди, що містять азотвмісні гетероциклічні і аліфатичні сполуки (четвертинні солі амонію, піридинію та триазолоазепінію, алкілоламіди жирних кислот ті ін.) та сірководмісні сполуки [24, 26, 72, 73-75]. Зокрема, броміди триазолоазепінію проявляють протикорозійну дію за умов біокорозії маловуглецевої сталі: захисний ефект становить 98,0...98,7 % за експозиції 180 діб [73].

Захист від сульфатвідновлювальних бактерій має специфіку. Обробка з використанням звичайних бактерицидів часто неефективна, оскільки на поверхні захисної біоплівки можуть залишитись бактерії. Ті бактерії, що жили після завершення обробки, повторно швидко ростуть та набувають опірності до цих бактерицидів. Більш ефективним, але дуже вартісним, є дозування бактерициду неперервно. Альтернативним способом є дозування бактерицидів короткими імпульсами (по кілька хвилин кожну годину або дві) [17, 71]. Довготривалого захисту можна досягти, застосовуючи інгібітори-бактерициди у вигляді емульсії або колоїдного розчину, які залишаються у біоплівці.

Розроблено тріступеневу систему захисту від корозії дна резервуарів типу Zerust® ReCAST-PSB [76] поєднанням інгібіторного і катодного захистів. Звичайні системи катодного захисту ефективні за умови замкненого електрохімічного контура (струмопровідного електроліту у вигляді накопичених на дні води / шламу). Відповідно ефективність захисту різко знижується, якщо рівень електроліту на дні резервуару є низьким. Запропонована технологія усуває цей недолік завдяки додатковому застосуванню інгібіторів, які ефективніші при низь-

Таблиця 6 – Ефективність методів інгібування, катодного захисту та комплексного протикорозійного захисту [5]

Метод захисту	Концентрація інгібітора $C_{\text{інг}}$, мг/л	Густина катодного струму i , mA/m^2	Ефективність захисту η , %
інгібування	30	0	5
	100	0	48
катодний захист	0	10	25
	0	120	80
	0	200	95
комплексний захист	30	10	95
	25	8	80

Рисунок 6 – Залежність швидкості корозії (К) маловуглецевої сталі від часу експозиції без (1) та при додаванні 30 мг/л інгібітора (2, 3), без (1, 2) та при катодній поляризації густиною струму 10 mA/m^2 (3) [5]

кому рівні води / шламу, оскільки тоді підвищується концентрація інгібіторів.

У дослідженні [5] як інгібітор використана синергічна композиція на основі неорганічних ($\text{ZnSO}_4 + \text{ZnMoO}_4$) та органічних сполук [$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{CrO}_4$] + $\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{N}_3(\text{PO}_3)_3$ у співвідношенні 1:1. Змінюючи концентрацію інгібітору та густину катодного струму, можна регулювати ефективність комбінованого захисту. Так, у діапазоні концентрації інгібітору 5...30 мг/л та густині струму 10...50 mA/m^2 ефективність комплексного захисту від корозії сталі у корозивному середовищі складу (в мг/л): 27,7 NaCl, 0,2 NaHCO_3 , 3,4 Na_2SO_4 , 1,1 CaCl₂ і 2,4 MgCl_2 , рН 7...8 складає 80 %...95 % (табл. 6).

Таким чином, комбінований метод ефективний тільки тоді, коли системи інгібування та катодного захисту працюють одночасно (рис. 6). Тільки катодний захист малоефективний, оскільки густина струму є низькою (наприклад, 10 mA/m^2) і ефективність катодного захисту від корозії становитиме менше 25 %. При вимкненні катодної поляризації швидкість корозії

зростає і може бути навіть вищою, ніж без інгібітора та без катодного захисту. Як правило, через деякий час після вимкнення катодної поляризації розвивається пітингова корозія. Виходячи з результатів дослідження [5], оптимальним є застосування 30 мг/л інгібіторної композиції та густини катодного струму 10 mA/m^2 .

Таким чином, комбінований метод ефективний тільки тоді, коли системи інгібування та катодного захисту працюють одночасно (рис. 6). Тільки катодний захист малоефективний, оскільки густина струму є низькою (наприклад 10 mA/m^2) і ефективність катодного захисту від корозії становитиме менше 25 %. При вимкненні катодної поляризації швидкість корозії зростає і може бути навіть вищою, ніж без інгібітора та без катодного захисту. Як правило, через деякий час після вимкнення катодної поляризації розвивається пітингова корозія. Виходячи з результатів дослідження [5], оптимальним є застосування 30 мг/л інгібіторної композиції та густини катодного струму 10 mA/m^2 .

Література

- 1 Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтегазового промышленного оборудования от коррозии. – М.: Недра, 1982. – 227 с.
- 2 Захаров Н.М., Бахарев Ю.А. Рекомендации по повышению надежности стального вертикального цилиндрического резервуара // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”. – 2006. <http://www.ogbus.ru>.
- 3 Кондрашова О.Г., Назарова М.Н. Причинно-следственный анализ аварий вертикальных стальных резервуаров // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”. – 2004. – <http://www.ogbus.ru>.
- 4 Алиев Р.А. Сооружение и ремонт газонефтепроводов, газохранилищ и нефтебаз. – М.: Недра, 1987. – 272 с.
- 5 Lyublinskii E. Ya. Synergism in Corrosion Protection Systems With Inhibitors // CORROSION 2001, March 11 - 16, 2001, Houston, Tx. – Paper number 01190. – 9 p.
- 6 Kubik D. A. and Lyublinski E. Ya. Corrosion Protection of Storage Tanks // CORROSION 2002, April 7 - 11, 2002, Denver, Co. – 2002. NACE International. – Paper number 02321. – 8 p.
- 7 Защита нефтеналивных резервуаров от коррозии на стадии производства / Р.А. Кайдыриков, Б.Л. Журавлев, Н.В. Бурмистров // Вестник Казанского технологического университета. – 1998. – № 1. – С. 25-27.
- 8 Groysman A. Corrosion of Aboveground Fuel Storage Tanks // Materials Performance. – 2005. – Vol. 44, No. 9. – P. 44-48.
- 9 Красиков Д.В. Повышение ресурса стальных вертикальных резервуаров на основе использования лакокрасочных покрытий и ингибиторов коррозии. - Автореферат дис. ... кандидата технических наук: 25.00.19 / Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т Уфа, 2005. – 24 с.
- 10 Foroulis, Z. A. Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry // Werkstoffe und Korrosion. – 1982. – 33. – P. 121-131.
- 11 Sloniowski A. The Estimation of Corrosion Processes Growth on Bottom Surfaces of Crude Oil Storage Tanks (Polish) // Ochrona Przed Korozja. – 1996. – No. 12. – P. 314-316.
- 12 Sanders P.F., Sturman P.J. Biofouling in the oil industry // In: Petroleum microbiology. – Ed. by B. Ollivier, M. Magot. – ASM Press, 2005. – P. 171-198.
- 13 Jayaraman, A., Saxena R.C. Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems // CORROSION 96, March 24 - 29, 1996, Denver, Co. - 1996. NACE International. - Paper Number 96221. – 18 p.
- 14 СНиП 2.03.11-85 “Защита строительных конструкций от коррозии”.
- 15 Groysman G., Erdman N.A. Study of Corrosion of Mild Steel in Mixtures of Petroleum Distillates and Electrolytes // Corrosion. – 2000. – Vol. 56, No. 12. – P. 1266-1271.
- 16 Jassem, B. S., El-Hassan, H. Corrosion and Repair of Atmospheric Storage Tanks // Proceedings of 1st Arabian Corrosion Conference “Corrosion: Industrial Problems, Treatment and Control Techniques”, Kuwait. - Pergamon Press. – 1984. – P. 139-158.
- 17 Myers, Ph. E. Aboveground storage tanks. – McGraw-Hill, 1997. – 690 p.
- 18 Шишканов Б.А., Бегишев И.Р., Реформатская И.И. Кинетические закономерности коррозионных процессов на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью // Материалы XV научно-технической конференции “Системы безопасности” – СБ-2006. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2006. – С. 178-180. <http://ipb.mos.ru>.
- 19 Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel / A. Zagórski, H. Matysiak, O. Tsyrunlyk, et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – № 3. – С. 113-117.
- 20 Corrosion degradation of oil storage tank / A. Zagórski, H. Matysiak, Z. Slobodian, et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4, т. 1. – С. 437-439.
- 21 Никифорчин Г.М., Цирульник О.Т. Особенности эксплуатационной деградации конструктивных металлических материалов «в объёме» за дїї агрессивных средовищ // Проблемы прочности. – 2009. – № 6. – С. 79-94.
- 22 Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М. Особливості корозійно-водневої деградації сталей нафтогазопроводів і резервуарів зберігання нафти // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – № 2. – С. 11-20.
- 23 Zvirko O. and Zagórski A. Corrosion and electrochemical properties of the steel of exploited oil tanks in bottom water // Materials Science. – Volume 44, Number 1, P. 126-132.
- 24 Iverson W.P. Microbial corrosion of metals // ed. by A. I. Laskin // Advances in Applied Microbiology. Academic Press – 1987. – Volume 32. – P.1-36.
- 25 C. A. C. Sequeira, A. K. Tiller, Microbial corrosion. – Vol. 1. - Springer, 1988. – 461 p.
- 26 Maruthamuthu S., and Palaniswamy N. Microbial Community on Corrosion of Petroleum Product Pipelines // In: Prevention of Metal Corrosion: New Research. Editor: M. Nuñez. – Nova Science Publishers, Inc. – 2007. – P. 205-240.
- 27 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Справ.-к: в 2 т.; под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – Т. 1. – 688 с.
- 28 Duda A. Problemy skazenia mikrobiologicznego w dystrybucji i magazynowaniu paliw naftowych // NAFTA-GAZ. – 2002. – № 3. – S. 160-167.
- 29 Bacterial degradation of naphtha and its influence on corrosion / A. Rajasekar, S. Maruthamuthu, N. Muthukumar, et al. // Corrosion Science. – Volume 47, Issue 1, January 2005. – P. 257-271.
- 30 Iron-corroding methanogen isolated from a crude-oil storage tank / T. Uchiyama, K. Ito, K. Mori, et al. // Applied and Environmental Microbiology. – 2010. – Vol. 76, No. 6. – P. 1783-1788.

- 31 Diversity of culturable sulfidogenic bacteria in two oil-water separation tanks in the north-eastern oil fields of India / A. Agrawal, K. Vanbroekhoven, B. Lal // *Anaerobe*. – 2010, Vol. 16. – P. 12–18.
- 32 Розенштейн И.М. Аварии и надежность стальных резервуаров. – М.: Недра, 1995. – 253с.
- 33 Анализ результатов обследования технического состояния резервуаров / Литвинцев Н.М., Голиков Н.И., Тихонов Р.П. и др. // V Всероссийская конференция «Механика микронеднородных материалов и разрушение». – 2008. – 8с. <http://book.uraic.ru>.
- 34 Ефименко Л.А., Семин Е.Е. Влияние формы шва и размера дефекта в нем на напряженно-деформированное состояние уторного сварного соединения вертикальных стальных резервуаров // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. – 2006. – № 9. – С. 46–47.
- 35 Gonik A.A. Prevention of Repaired Steel Tanks from Sulfide Corrosion Cracking // *Protection of Metals*. – Volume 40, Number 3. – P. 297–299.
- 36 A failure analysis of fillet joint cracking in an oil storage tank / J. S. Kim, D. H. An, S. Y. Lee, B. Y. Lee // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2009. - Volume 22, Issue 6. – P. 845–849.
- 37 Вотинов А.В. Оценка структурных параметров сталей и ресурсных характеристик резервуаров для хранения нефтепродуктов в условиях длительной эксплуатации. – Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.02.01 – *Материаловедение (в машиностроении)*. – Краснодар. – 2006. – 25 с.
- 38 Коррозионная повреждаемость сварных соединений резервуаров / Аммосов А.П., Аммосов Г.С., Аминов Т.Ш. и др. // *Сварочное производство*. – 2008. – № 7. – С.24–28.
- 39 Стоянов В.В. Металеві резервуари – деякі проблеми проектування та реконструкції // *Металеві конструкції*. - № 1, Т. 13. - 2007. – С. 45–49. <http://prev.dgasa.dn.ua>.
- 40 Горев В.В. Металлические конструкции. Т.3. – М.: Высшая школа, 2002. – 541 с.
- 41 Перельмутер А.В., Гордеев В.Н., Горохов Е.В. Стан та залишковий ресурс фонду будівельних металевих конструкцій в Україні. – К.: *Сталь*, 2002. – 166 с.
- 42 Role of Microstructure in Sulphide Stress Cracking of Carbon Steels / J. Sojka, P. Vanova, P. Jonsta, et al. // *Proceedings of the European Corrosion Congress “Eurocorr 2005”, Lisbon, Portugal, 2005*. – Paper No. 156.
- 43 Moidek A. Wykonawstwo robot antykorozyjnych na zbiornikach magazynowych w aspekcie najnowszych uregulowan prawnych // *Ochrona przed korozja*. – 2002, 11A. – S. 26–36.
- 44 Corrosion inhibition of steel in crude oil storage tanks / M. A. Khalifa, M. El-Batouti, F. Mahgoub, A. Bakr Aknish // *Materials and Corrosion*. – 2003. – Volume 54, Issue 4. – P. 251–258.
- 45 Шехтер Ю.Н., Кардаш Н.В., Ребров И.Ю. Нефть и ингибиторы (ингибирование нефти и нефтепродуктов) // *Нефт. и газ. пром-сть*. – 1993. – № 1. – С. 10–19. – Серия: Защита от коррозии и охрана окружающей среды.
- 46 Середницький Я.А., Домбровський Б.О., Журомський Г.Й. Ефективність протикорозійного захисту сталевих резервуарів для нафти і нафтопродуктів // *Нафт. і газ. пром-сть*. – 1999. – № 2. – С. 52–55.
- 47 Технологія, обладнання та матеріали протикорозійного захисту резервуарів для зберігання нафти і нафтопродуктів / Б. Лавришин, В. Піддубний, М. Волошин і ін. // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2002. – Спец. вип. № 3, т. 2. – С. 807–811.
- 48 Гоник А.А., Калимуллин А.А., Сафонов Е.Н. Защита нефтяных резервуаров от коррозии. – Уфа: Башнефть, 1996. – 262 с.
- 49 Розробка та виготовлення комплексу гідро абразивного устаткування для реалізації екологічно безпечних абразивно-очисних робіт у промислових умовах / В.І. Маруха, В.М. Федірко, М.П. Волошин та ін. // *Наука та інновації*. – 2008. – Т 4. № 6. – С. 60–65.
- 50 Elgiert K. Ekologiczne oczyszczania powierzchni // *Ochrona przed korozja*. – 1999. – № 1 – S. 22.
- 51 Cavallo J. An introduction to slurry blasting // *J. Prot. Coat. Europe*. — 2001. — 8, № 9. – P. 31–37.
- 52 Heath B.S.E. Review of New Technology to Economically Eliminate the Risk of Long Term Storage Tank Leakage by Building or Retrofitting Single Wall Tanks with a Composite Based Tank within a Tank Internal Secondary Containment System // *16th World Petroleum Congress, June 11 - 15, 2000, Calgary, Canada*. - Paper Number 30408. – P. 42–45.
- 53 Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л., Бурмистров Н.В. Защита нефтеналивных резервуаров от коррозии на стадии производства // *Вестник Казанского технологического университета*. – 1998. – № 1. – С. 25–27.
- 54 <http://sheshmaoil.ru>.
- 55 Коррозия и противокоррозионная защита внутренней поверхности нефтяных резервуаров / Шишканов Б.А., Бегишев И.Р., Ащеулова И.И., Реформатская И.И. // *Материалы Всерос. конф. по физ. химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90»*, г. Москва, 10 – 14 ноября 2008 г. <http://www.nifhi.ac.ru>.
- 56 Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. Пер. с англ. – М.: Химия, 1996. – 204 с.
- 57 The Inhibition of Corrosion and Hydrogenation of Carbon Steel in the Slight Acidic Media Containing H₂S and CO₂ / L.E. Tsygankova, Ya.R. Naschyokina, et al. // *Proceedings of the European Corrosion Congress “Eurocorr 2005”, Lisbon, Portugal, 2005*. – Paper No. 130.
- 58 Моисеева Л.С., Теремина Р.М. Углеводорастворимый ингибитор коррозии марки КРЦ-3 // *Защита металлов*. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 410–413.

- 59 Ингибиторная защита нефтепромыслового оборудования Удмуртии / Л.С. Моисеева, О.И. Пушина, С.П. Магда и др. // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 300-306.
- 60 Жовнирчук В.М., Бабей Ю.И. Ингибиторы сероводородной коррозии типа КХО. – Препринт № 123. – Львов, 1987. – 53 с.
- 61 Фонберг В., Кривошеев В. Опыт НПО “Инкор” в создании ингибиторов коррозии // Физ.-хим. механика матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4, т. 2. – С. 784-786.
- 62 Разработка и испытания ингибитора коррозии ИКАП-1 для защиты нефтепромыслового оборудования / Е.Ф. Смолянец, А.Г. Телин, А.А. Даминов и др. // Защита от коррозии и охрана окруж. среды. – 1996. – № 8-9. – С. 15-17.
- 63 Ольхов Г., Козловська Л. Інгібіторний захист нафтопромислового обладнання // Физ.-хим. механика матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4, т. 1. – С. 412-415.
- 64 Study of Corrosiveness of Acidic Crude Oil and its Fractions / A. Groysman, N. Brodsky, J. Penner, et al. // Proceedings of the European Corrosion Congress “Eurocorr 2005”, Lisbon, Portugal, 2005. – Paper No. 27.
- 65 Аббасов В.М., Мамедов И.А. Исследование механизма действия ингибиторов коррозии в двухфазной системе // Защита от коррозии и охрана окруж. среды. – 1995. – № 10. – С. 6-8.
- 66 Гоник А.А., Базезин С.А. Исследование ингибиторов коррозии углеродистой стали в системе электролит – углеводород, содержащий сероводород // ЖПХ. – 1966. – Т. 36, вып. 7. – С. 1536.
- 67 Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества и их применение // Хим. наука и промышленность. – 1959. – т. 4, № 5.
- 68 Lyublinski E.Ya., Kubik D.A. Design and Application of Corrosion Protection on Storage Tank Tops // 6^a COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. 22^a CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão. - Salvador – Bahia. - 19 a 21 de Agosto de 2002. – 7p. <http://www.aende.org.ar>.
- 69 Patent US 20060204691 A1. Systems and Methods for Preventing and/or Reducing Corrosion in Various Types of Tanks, Containers and Closed Systems / E.Y. Lyublinski, D. A. Kubik. Pub. Date 14 Sep. 2006. – 23 p.
- 70 Vapor Corrosion Inhibitors in Hydro-Testing and Long Term Storage Applications / J. Holden, A. Hansen, A. Furman, et al. // CORROSION 2010, March 14 - 18, 2010, San Antonio, TX. – 2010. NACE International. Paper Number 10405. – 14 p.
- 71 Sanders P.F. Novel Methods for Controlling Microbial Problems without using Bactericides // Saudi Aramco Journal of Technology. – Summer 2003. <http://ipac.kacst.edu.sa>.
- 72 Пуриш Л.М., Погребова И.С., Козлова И.А. Влияние сульфатредуцирующих бактерий на коррозию стали в присутствии ингибиторов // Микробиол. журн. – 2002. – 64, № 6. – С. 67-72.
- 73 Метаболічна та корозійна активність сульфатвідновлювальних бактерій за присутності четвертинних солей триазолоазепінію / Н.Р. Демченко, І.М. Курмакова, О.П. Третяк // Вісник Запорізького національного університету. – 2008. – № 2. – С. 41-46.
- 74 Четвертичные аммониевые соли как ингибиторы коррозии стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий / С.М. Белоглядов, З.И. Джафаров, В.Н. Поляков и др. // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 6. – С. 1041-1043.
- 75 Агаев Н.М. Закономерности создания биоцидов, предотвращающих развитие сульфатредуцирующх бактерий и образование биогенного сероводорода // Физ.-хим. механика матеріалів. – 2000. – Спец. вип. № 1, т. 2. – С. 572-576.
- 76 www.lenprom.su/technology.html.

Стаття надійшла до редакційної колегії
30.05.11

Рекомендована до друку професором
Мойсишиним В.М.