

УДК 621.642.39.03

**ВЕРОЯТНОСТНО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД
ПРИ ПРОГНОЗИРОВАНИИ ЗНАЧЕНИЙ ВОДОРОДНОГО
ПОКАЗАТЕЛЯ ПОДТОВАРНОЙ ВОДЫ ВЕРТИКАЛЬНЫХ
СТАЛЬНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

¹Тарасенко М.А., ²Чепур П.В., ²Тарасенко А.А.

¹ООО НПП «Симплекс», Тюмень, e-mail: simplex_rvs@mail.ru;

²Тюменский государственный нефтегазовый университет, Тюмень,
e-mail: a.a.tarasenko@gmail.com, chepur@me.com

Многочисленные отчеты по результатам диагностики резервуаров с «товарной» нефтью свидетельствуют о том, что коррозия в основном встречается в нижней части резервуара, причем особенно глубокие повреждения концентрируются на расстоянии до 20 см от уровня уторного шва по первому поясу стенки. Установлено, что основной причиной такого расположения коррозионных повреждений является наличие на этих уровнях подтоварной воды. Для определения степени агрессивности среды была выполнена статистическая обработка данных вероятности попадания pH подтоварной воды в интервал допустимых значений. В выборку входили 102 пробы подтоварной воды магистральной нефти из обследованных резервуаров. Проведено прогнозирование значения водородного показателя подтоварной воды резервуаров Западной Сибири. На основе обработки результатов проведенных обследований отбора проб установлено, что лишь в 57% случаев подтоварная вода удовлетворяет требованиям нормативных значений, в 20% случаев водородный показатель равен 6,63 pH, в 42% случаев подтоварная вода является кислой средой с уровнем pH < 7. Полученные данные позволяют прогнозировать развитие коррозии и назначать припуск на коррозию металлоконструкций при проектировании РВС.

Ключевые слова: резервуар, подтоварная вода, нефть, коррозия, РВС, вероятностный подход, Ph, Eh

**PROBABILISTIC AND STATISTICAL APPROACHES WHEN PREDICTING PH
VALUE OF PRODUCED WATER WESTERN SIBERIA VERTICAL STEEL TANKS**

¹Tarasenko M.A., ²Chepur P.V., ²Tarasenko A.A.

¹Simplex, Tyumen, e-mail: simplex_rvs@mail.ru;

²Tyumen State Oil and Gas University, Tyumen, e-mail: a.a.tarasenko@gmail.com, chepur@me.com

According to specialists in the earlier studies of corrosion damages vertical steel tanks, it has been found that the corrosion occurs mainly at the level of the first zone of the tank, with especially deep damage appear only at a distance of 20 sm from the first zone walls. Determined that the main reason for this arrangement is the presence of corrosion damage at these levels produced water. To determine the probability that a pH of bottom water in the range of permissible values was performed statistical processing of data. The sample consisted of 102 samples of bottom water from the main oil reservoirs in Western Siberia. A prediction of pH value of produced water reservoirs in Western Siberia according to the principles of probabilistic and statistical approach. Based on probabilistic and statistical treatment found that only 57% of the produced water meets the requirements of the normative values in 20% of cases, the pH value is equal to 6,63 pH, 42% of the produced water is acidic environment with a level of pH < 7. The data obtained allow to predict the development of corrosion and assign corrosion allowance when designing steel structures AST.

Keywords: tank, produced water, oil, corrosion, AST, probabilistic approach, Ph, Eh

Магистральная нефть содержит в себе растворенную воду с различными химическими примесями. Технически и экономически целесообразно подвергать нефть специальной подготовке перед подачей в магистральный нефтепровод, в том числе производить ее обезвоживание. И хотя массовая доля воды в нефти регламентируется согласно [1], процесс обезвоживания затрудняется тем, что нефть и вода образуют стойкие эмульсии типа «вода в нефти», поэтому вода диспергирует в нефтяной среде на мельчайшие капли, образуя стойкую эмульсию. На практике несмотря на применение на промыслах таких технологических процессов, как гравитационный отстой нефти, горячий отстой нефти, термохимические методы, электрообессоливание и электро-

обезвоживание нефти, магистральная нефть все же содержит в себе растворенную подтоварную воду. По пути следования магистральной нефти в различных случаях возникает необходимость в ее хранении, для чего используются различные емкости, в частности самые распространенные – вертикальные стальные резервуары. При так называемом ответственном хранении нефть отстаивается, в результате чего в силу физических законов подтоварная вода как вещество с большей плотностью, чем другие составляющие нефти, оседает на дно резервуара, образуя некоторый слой.

По российским нормативным документам, в частности [1], массовая доля воды составляет не более 0,5% для первой и второй групп нефти и не более 1,0% для третьей

группы. Так, при содержании одного процента воды в объеме хранимой нефти РС-20000, глубина слоя подтоварной воды составит 32 мм.

По наблюдениям специалистов и в проведенных ранее исследованиях [2] было установлено, что в основном коррозия встречается на уровне первого пояса резервуара для товарной нефти, причем особенно глубокие повреждения оказываются лишь на расстоянии до 20 см от уровня уторного шва по первому поясу стенки. Кроме того, окрайка и днище резервуара также подвержены сильному коррозионному износу, что подтверждается частой заменой металлоконструкций этих элементов при капитальных ремонтах. Основной причиной такого расположения коррозионных повреждений является наличие на этих уровнях подтоварной воды. Подтоварная вода представляет собой набор химических веществ и соединений, растворенных в чистой воде. Ее химический анализ проводят, руководствуясь нормативными документами для сточных вод, в том числе [10]. В них нормируется содержание таких анионов, как иодиды (I^-), иодаты (IO_3^-), хлориды (Cl^-), карбонаты (CO_3^{2-}), гидрокарбонаты (HCO_3^-), и некоторых катионов, – сумму ионов кальция и магния ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$). Кроме того, определяют основные физико-химические свойства: прозрачность, осадок, запах и уровень pH. Появившиеся в последнее время измерительные системы позволили существенно расширить перечень измеряемых параметров определяемых компонентов раствора. Имеющиеся в подтоварной воде химические вещества и соединения значительно ускоряют коррозионные процессы систе-

мы вследствие повышения электропроводности электролита (воды). Известно, что способность изотермической среды к коррозионному воздействию однозначно определяется значениями водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала (редокс-потенциала) Eh. Таким образом, если известны значения температуры, pH и Eh, то можно выяснить, в какой форме будет находиться тот или иной металл при контакте с водой. Для определения вероятности попадания pH подтоварной воды в интервал допустимых значений была выполнена статистическая обработка данных. В выборку входили 102 пробы подтоварной воды магистральной нефти из резервуаров Западной Сибири (Среднее Приобье). Известно, что водородный показатель водной среды в основном принимает значения от 0 до 14. В результате измерений минимальная установленная величина pH составляет 4,5, максимальная величина pH = 10,5. Поэтому цена деления шкалы pH составила 0,5 единицы. Проанализировав данные химического анализа подтоварной воды, произвели расчет частоты попадания (w) в тот или иной интервал значений водородного показателя. Как уже отмечалось, всего было взято 102 пробы ($n = 102$). Рассчитана частота попадания в интервал (w/n), соответствующая вероятности наступления события (Px) (таблица):

$$Px_{i+1} = \frac{w_{i+1}}{n} + Px_i, \quad (1)$$

где Px_{i+1} – вероятность попадания значения в интервал ($i + 1$); Px_i – вероятность попадания значения в интервал (i); w_{i+1} – частота попадания в интервал ($i + 1$); n – общее число экспериментальных значений.

Распределение значений pH подтоварной воды

	Значение pH	Частота попадания (w)	Накопленная частость (w/n)·100 %	Вероятность, Px
Кислая среда (pH < 7)	3,5	1	0,98%	0,0098
	4	1	0,98%	0,0098
	4,5	3	2,94%	0,0294
	5	7	6,86%	0,0686
	5,5	9	8,82%	0,0882
	6	17	16,67%	0,1667
	6,5	21	20,59%	0,2059
Щелочная среда (pH > 7)	7	16	15,69%	0,1569
	7,5	12	11,76%	0,1176
	8	7	6,86%	0,0686
	8,5	3	2,94%	0,0294
	9	1	0,98%	0,0098
	9,5	2	1,96%	0,0196
	10	1	0,98%	0,0098
	10,5	1	0,98%	0,0098
	Σ	102	100%	1,0000

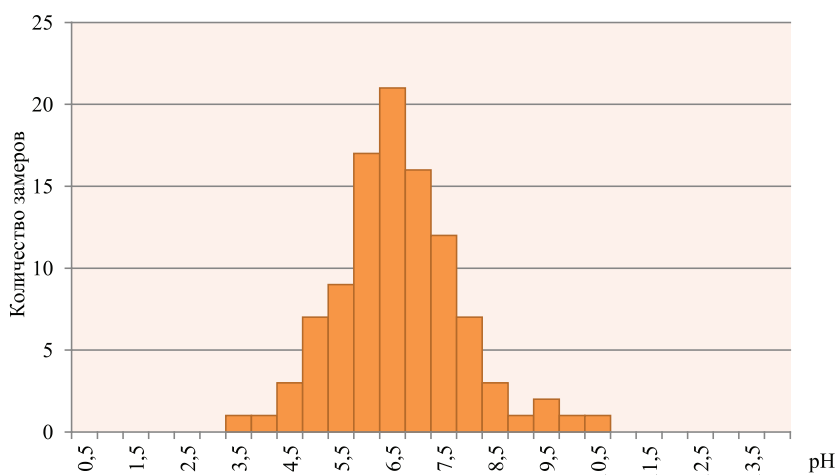


Рис. 1. Гистограмма распределения замеров подтоварной воды по уровню рН

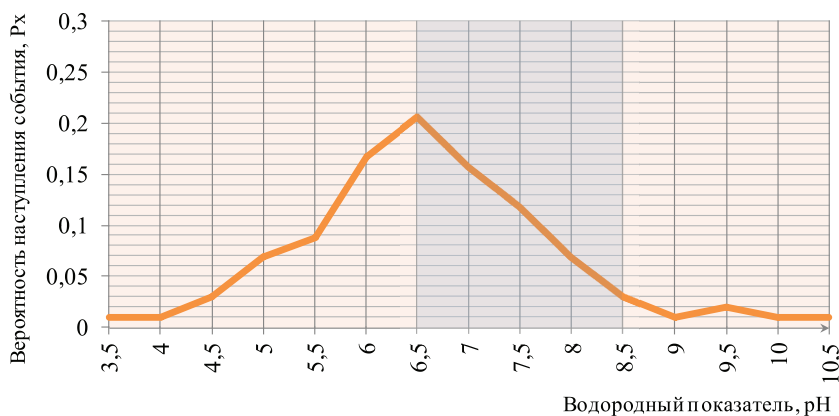


Рис. 2. Вероятностное распределение значений уровня кислотности подтоварной воды

Гистограмма распределения замеров подтоварной воды по уровню рН приведена на рис. 1.

Прогнозирование значения водородного показателя подтоварной воды резервуаров Западной Сибири выполнено в статистической постановке.

Используя значения таблицы, построена диаграмма (рис. 2).

Среднее значение вероятности (математическое ожидание M_{pH}) определяется формулой

$$M_{pH} = \sum_{i=1}^n P_i x_i, \quad (2)$$

где n – общее количество введенных экспериментальных значений; P_i – вероятность наступления события i ; x_i – значение водородного показателя для каждого события i .

Для поставленной задачи математическое ожидание является средним значением уровня кислотности с учетом вероятностного распределения и составляет 6,63 рН.

Таким образом, суммируя вероятности, мы можем утверждать, что лишь

в 57% случаев подтоварная вода удовлетворяет требованиям нормативных значений, в 20% случаев водородный показатель равен 6,63 рН, в 42% случаев подтоварная вода является кислой средой с уровнем рН < 7. В каждом конкретном случае можно проследить коррозионное поведение металла по диаграмме Пурбе, построенной в координатах равновесный потенциал Eh – рН среды при обычной температуре. Диаграмма Пурбе обобщает химию водных растворов элементов и в сжатой и наглядной форме позволяет однозначно определить область коррозионной устойчивости металла, в которой его окисление невозможно термодинамически, а также прогнозировать область пассивного и коррозионно-активного состояния металла. Диаграмма Пурбе характеризует равновесное состояние металла в указанных условиях. На рис. 3 представлена диаграмма Eh – рН, характеризующая химию водных растворов кислородсодержащих соединений железа.

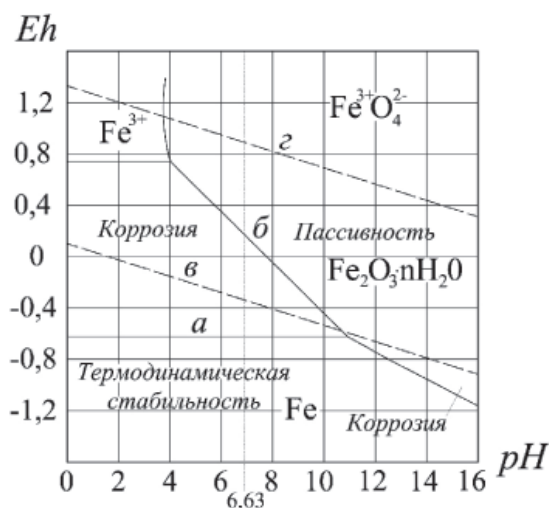
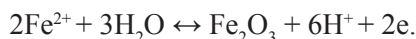


Рис. 3. Диаграмма Пурбе для устойчивости соединений железа в воде

Здесь сплошными линиями обозначены границы полей устойчивости. Так, горизонтальная линия «а» показывает потенциал равновесия:



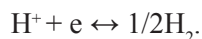
Наклонная линия «б» характеризует равновесие между ионами двухвалентного железа в растворе и твердой окисью железа, т.е. отражает условия возникновения твердых нерастворимых продуктов коррозии:



Выше этой линии находится область пассивности, где металл термодинамически неустойчив, но коррозионный процесс не развивается благодаря образованию на его поверхности нерастворимых продуктов. Вторая область коррозии, располагающаяся справа, соответствует образованию ферритов железа в сильнощелочных растворах. Верхняя пунктирная наклонная прямая «г» характеризует равновесие воды в зоне окисления:



а нижняя «в» – равновесие воды в зоне восстановления:



Можно заключить, что если при определенном ранее наиболее вероятном потенциале подтоварной воды, равном 6,63 рН, окислительно-восстановительный потенциал Eh примет одно из значений от -0,6 до 0,2 В, то будут активно протекать процессы электрохимической коррозии. При значениях Eh ниже -0,6 достигается термодинамическая стабильность системы, коррозионные процессы останавливаются. При Eh

более 0,2 В металл становится термодинамически неустойчивым, но на поверхности образуются нерастворимые соединения, препятствующие проникновению агрессивной среды, а значит, и замедляющих коррозионные процессы.

Стоит отметить, что коррозионную активность металла можно определить при любом значении Eh и Ph, а полученные значения приблизительны, поскольку в состав стали кроме железа входит около 3% легирующих элементов.

Выводы

1. Получена гистограмма распределения замеров подтоварной воды по уровню рН, характеризующая опасность развития коррозионных процессов в вероятностной постановке для нефтей Среднего Приобья.

2. Установлено, что в 57% случаев подтоварная вода удовлетворяет требованиям нормативных значений, в 20% случаев водородный показатель равен 6,63 рН, в 42% случаев подтоварная вода является кислой средой с уровнем рН < 7.

3. При определенном ранее наиболее вероятном потенциале подтоварной воды, равном 6,63 рН, окислительно-восстановительный потенциал Eh примет одно из значений от -0,6 до 0,2 В, что ведет к активному протеканию процессов электрохимической коррозии. При значениях Eh ниже -0,6 достигается термодинамическая стабильность системы, коррозионные процессы останавливаются. При Eh более 0,2 В металл становится термодинамически неустойчивым, но на поверхности образуются нерастворимые соединения, препятствующие проникновению агрессивной среды, а значит, и замедляющих коррозионные процессы.

4. Все расчеты выполнены для отключенной системы электрохимической защиты, заземления, молниезащиты и пр. При наличии дополнительных потенциалов при эксплуатации резервуаров необходимо вносить корректировки в выполняемые расчеты. Авторы рекомендуют получать величину потенциалов экспериментальным путем, поскольку в реальном резервуаре происходит смешение потенциалов разных происхождений.

Список литературы

- ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2006.
- ГОСТ 17.1.4.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004.
- Тарасенко А.А., Николаев Н.В., Хоперский Г.Г., Саяпин М.В. Напряженно-деформированное состояние стенки резервуара при неравномерных осадках основания // Известия вузов «Нефть и газ». – Тюмень, 1997. – № 3. – С. 75–79.

4. Тарасенко А.А., Сильницкий П.Ф., Тарасенко Д.А. Противоречия в современной нормативно-технической базе при ремонте резервуаров // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 10–15. – С. 3400–3403.

5. Тарасенко А.А., Тюрин Д.В. Моделирование нефтяных стальных вертикальных цилиндрических резервуаров // *Известия вузов «Нефть и газ»*. – Тюмень, 2001. – № 4. – С. 65–69.

6. Тарасенко А.А., Чепур П.В. Деформирование стационарной крыши крупногабаритного резервуара при неравномерных осадках основания // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 11–2. – С. 296–300.

7. Тарасенко А.А., Чепур П.В. Напряженно-деформированное состояние верхнего опорного кольца резервуара при неосесимметричных деформациях корпуса // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 11–3. – С. 525–529.

8. Тарасенко А.А., Чепур П.В., Кузовников Е.В., Тарасенко Д.А. Расчет напряженно-деформированного состояния прямо-раздаточного патрубка с дефектом с целью обоснования возможности его дальнейшей эксплуатации // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 9–7. – С. 1471–1476.

9. Тарасенко А.А., Чепур П.В., Чирков С.В. Исследование собственной жесткости вертикального стального цилиндрического резервуара // *Нефтяное хозяйство*. – 2014. – № 10. – С. 121–123.

10. Тарасенко М.А., Сильницкий П.Ф., Тарасенко А.А. Анализ результатов дефектоскопии коррозионных повреждений резервуаров // *Известия вузов «Нефть и газ»*. – Тюмень, 2010. – № 5. – С. 78–82.

11. Хоперский Г.Г., Саяпин М.В., Тарасенко А.А. Расчет прочности фундаментного кольца резервуара при воздействии сосредоточенной нагрузки от подъемного устройства // *Известия вузов «Нефть и газ»*. – Тюмень, 1998. – № 2. – С. 60–64.

12. Хоперский Г.Г., Овчар З.Н., Тарасенко А.А., Николаев Н.В. Определение неравномерной составляющей осадки резервуаров, вызывающей неосесимметричную деформацию // *Известия вузов «Нефть и газ»*. – Тюмень, 1997. – № 5. – С. 80–85.

13. Чепур П.В., Тарасенко А.А. Влияние параметров неравномерной осадки на возникновение предельных состояний в резервуаре // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 8–7. – С. 1560–1564.

14. Чепур П.В., Тарасенко А.А. Методика определения необходимости ремонта резервуара при осадках основания // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 8–6. – С. 1336–1340.

15. Чирков С.В., Тарасенко А.А., Чепур П.В. Конечн-элементная модель вертикального стального резервуара с усиливающими элементами при его подъеме гидродомкратами // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 9–5. – С. 1003–1007.

References

1. GOST R 51858-2002 Neft. Obshhie tehicheskie usloviya. M.: Standartinform, 2006.

2. GOST 17.1.4.01-80 Ohrana prirody. Gidrosfera. Obshhie trebovaniya k metodam opredeleniya nefteproduktov v prirodnyh i stochnyh vodah. M.: IPK Izd-vo standartov, 2004.

3. Tarasenko A.A., Nikolaev N.V., Hoperskij G.G., Sajapin M.V. Naprjazhenno-deformirovannoe sostojanie stenki rez-

ervuara pri neravnomernyh osadkah osnovanija // *Izvestija vuzov «Neft i gaz»*. Tjumen, 1997. no. 3. pp. 75–79.

4. Tarasenko A.A., Silnickij P.F., Tarasenko D.A. Protivorechija v sovremennoj normativno-tehnicheskoy baze pri remonte rezervuarov // *Fundamentalnye issledovanija*. 2013. no. 10–15. pp. 3400–3403.

5. Tarasenko A.A., Tjurin D.V. Modelirovanie nefjtjanyh stalnyh vertikalnyh cilindricheskikh rezervuarov // *Izvestija vuzov «Neft i gaz»*. Tjumen, 2001. no. 4. pp. 65–69.

6. Tarasenko A.A., Chepur P.V. Deformirovanie stacionarnoj kryshi krupnogabaritnogo rezervuara pri neravnomernyh osadkah osnovanija // *Fundamentalnye issledovanija*. 2014. no. 11–2. pp. 296–300.

7. Tarasenko A.A., Chepur P.V. Naprjazhenno-deformirovannoe sostojanie verhnego opornogo kolca rezervuara pri neosesimmetrichnyh deformacijah korpusa // *Fundamentalnye issledovanija*. 2014. no. 11–3. pp. 525–529.

8. Tarasenko A.A., Chepur P.V., Kuzovnikov E.V., Tarasenko D.A. Raschet naprjazhenno-deformirovannogo sostojanija priemo-razdatochnogo patrubka s defektom s celju obosnovanija vozmozhnosti ego dalnejšej jekspluatacii // *Fundamentalnye issledovanija*. 2014. no. 9–7. pp. 1471–1476.

9. Tarasenko A.A., Chepur P.V., Chirkov S.V. Issledovanie sobstvennoj zhestkosti vertikalnogo stalnogo cilindricheskogo rezervuara // *Neftjanoe hozjajstvo*. 2014. no. 10. pp. 121–123.

10. Tarasenko M.A., Silnickij P.F., Tarasenko A.A. Analiz rezultatov defektoskopii korrozionnyh povrezhdenij rezervuarov // *Izvestija vuzov «Neft i gaz»*. Tjumen, 2010. no. 5. pp. 78–82.

11. Hoperskij G.G., Sajapin M.V., Tarasenko A.A. Raschet prochnosti fundamentnogo kolca rezervuara pri vozdejstvii sosredotochennoj nagruzki ot pod'emnogo ustrojstva // *Izvestija vuzov «Neft i gaz»*. Tjumen, 1998. no. 2. pp. 60–64.

12. Hoperskij G.G., Ovchar Z.N., Tarasenko A.A., Nikolaev N.V. Opredelenie neravnomernoj sostavljajushhej osadki rezervuarov, vyzyvajushhej neosesimmetrichnuju deformaciju // *Izvestija vuzov «Neft i gaz»*. Tjumen, 1997. no. 5. pp. 80–85.

13. Chepur P.V., Tarasenko A.A. Vlijanie parametrov neravnomernoj osadki na vozniknovenie predelnyh sostojanij v rezervuare // *Fundamentalnye issledovanija*. 2014. no. 8–7. pp. 1560–1564.

14. Chepur P.V., Tarasenko A.A. Metodika opredelenija neobhodimosti remonta rezervuara pri osadkah osnovanija // *Fundamentalnye issledovanija*. 2014. no. 8–6. pp. 1336–1340.

15. Chirkov S.V., Tarasenko A.A., Chepur P.V. Konechno-jelementnaja model vertikalnogo stalnogo rezervuara s usilivajushimi jelementami pri ego podeme gidrodomkratami // *Fundamentalnye issledovanija*. 2014. no. 9–5. pp. 1003–1007.

Рецензенты:

Обухов А.Г., д.ф.-м.н., профессор кафедры «Высшая математика», ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет», г. Тюмень;

Мерданов Ш.М., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Транспортные и технологические системы», ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет», г. Тюмень.

Работа поступила в редакцию 18.03.2015.