

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Міністерство освіти і науки України

Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління

Міністерство енергетики та захисту довкілля України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

СТЕПОВА ОЛЕНА ВАЛЕРІЇВНА

УДК 622.691:66.097.8]-044.82:502.172(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

**НАУКОВІ ОСНОВИ ЗАПОБІГАННЯ ЗАБРУДНЕННЮ ДОВКІЛЛЯ
ВНАСЛІДОК ВНУТРІШНЬОЇ ТА ЗОВНІШНЬОЇ КОРОЗІЇ СТАЛЕВИХ
НАФТОПРОВОДІВ**

21.06.01 – екологічна безпека

Галузь знань – технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.В. Степова

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

ПОЛТАВА – 2020

АНОТАЦІЯ

Степова О.В. Наукові основи запобігання забрудненню довкілля внаслідок внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» Міністерства освіти і науки України, Полтава, 2019.

Захист дисертації відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.880.01 Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління Міністерства енергетики та захисту довкілля України, Київ, 2020.

Дисертація присвячена вирішенню актуальної наукової проблеми створення наукових основ запобігання забрудненню довкілля внаслідок внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів шляхом застосування розроблених екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії та осадковідкладень, а також запропонованої методики оцінювання залишкового ресурсу їх експлуатації.

У результаті проведення комплексу теоретичних і експериментальних досліджень у дисертації запропоновано та обґрунтовано нові наукові положення, висновки та рекомендації, які дозволяють запобігти підвищенню ризиків забруднення довкілля нафтопродуктами, продуктами їх горіння або вибуху внаслідок процесів внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів шляхом застосування розроблених екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії та осадковідкладень, а також запропонованої методики оцінювання залишкового ресурсу їх експлуатації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані ідея, мета і завдання досліджень, визначено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, дані про особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації, структуру і обсяг роботи.

Перший розділ присвячений огляду й аналізу літературних праць вітчизняних та закордонних вчених щодо оцінювання та подовження залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів.

За результатами аналізу сучасного стану науково-технічних досягнень з питань шкідливого впливу на довкілля внаслідок аварійних витоків, згоряння або вибухів нафтопродуктів виявлено, що одним із небезпечних чинників є зовнішні та внутрішні корозійні процеси з ризиками розгерметизації сталевих нафтопроводів і виникненням надзвичайних ситуацій. Наслідками зазначеного є значні екологічні збитки, пов'язані з втратою нафтопродуктів та суттєвими забрудненнями компонентів довкілля. Не врахування корозійних процесів, відсутність наукових основ запобігання забрудненню довкілля, неузгодженість методик оцінювання залишкового ресурсу, застосування неефективних інгібіторів унеможлиблює запобігання забрудненню довкілля та призводить до підвищення екологічної небезпеки нафтопроводів.

Викладене вище дало підставу для визначення **ідеї роботи**, яка полягає у запобіганні забрудненню довкілля нафтопродуктами, продуктами їх згоряння або вибуху внаслідок процесів внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів шляхом застосування розроблених екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії та осадковідкладень, а також запропонованої методики оцінювання залишкового ресурсу їх експлуатації.

Із врахуванням стану питання сформульовані мета, основні завдання та методологічну схему дисертаційних досліджень.

У **другому** розділі запропоновано методологію та обґрунтовано методики проведення досліджень, які передбачали застосування як теоретичних так і експериментальних методів, зокрема методи дисперсійного та кореляційно-регресійного аналізу; індикаційні методи; метод математичного моделювання; гравіметричний метод; хімічні та фізико-хімічні та методи ЯМР спектроскопії тощо. Приведені відомості про об'єкти та методи досліджень, що виконані в роботі. Представлені характеристики досліджених середовищ та обладнання. Описані методи синтезу інгібіторів осадковідкладень та корозії металів, методи оцінювання

їх ефективності. Представлені методики та методи експериментальних досліджень щодо неруйнівного визначення швидкості корозії зовнішньої поверхні сталевих нафтопроводів.

У **третьому** розділі наведені результати дослідження корозійної активності ґрунтів Полтавської області. На основі проведених теоретичних досліджень ґрунтів за показниками механічного складу, рН, вмісту сульфат-іонів, хлорид-іонів, нітрат-іонів, вмісту гумусу, електричного опору ґрунту проаналізовано корозійну активність ґрунтів Полтавської області та побудовано відповідні карти. Встановлено, що за своїми властивостями ґрунти Полтавської області обумовлюють виникнення та розвиток корозійних процесів на зовнішніх поверхнях нафтопроводів, що значно підвищує ймовірності випадків забруднення довкілля внаслідок розгерметизації сталевих нафтопроводів.

В розділі приведені результати експериментальних досліджень щодо оцінювання впливу вологості на ґрунтову корозію сталі нафтопроводу. Результати досліджень показали, що зміна вологості ґрунту за глибиною залягання трубопроводу активізує утворення макрогальванічних пар й початок розвитку локальної електрохімічної корозії на ділянці сталевих нафтопроводу.

Екологічна безпека нафтопроводів визначається величиною ймовірності випадків забруднення довкілля внаслідок розгерметизації сталевих нафтопроводів, у тому числі із урахуванням зовнішніх та внутрішніх корозійних процесів. В цілому екологічний ризик розглядається як ймовірність настання небажаних подій та наслідків та є важливою ознакою екологічної безпеки.

Для розрахунку ймовірності випадків забруднення довкілля внаслідок розгерметизації сталевих нафтопроводів запропоновано теорію надійності. Відповідно до якої аварійні витіки нафти розглядають як еколого-техногенний ризик, що призводить до порушення стійкості чинників навколишнього середовища. Згідно зазначеної теорії, показником надійності відновлюваних об'єктів, до яких відносять і нафтопроводи є безвідмовність. Безвідмовність оцінюється ймовірністю безаварійної роботи, параметром потоку аварійних подій та проміжком часу безаварійної роботи.

Зважаючи на значну протяжність нафтопроводів територією України, у середньому слід очікувати 1 аварію на 10 місяців (7500 годин). Зрозуміло, що найбільшу небезпеку несуть нафтопроводи, які мають найбільшу протяжність, але треба враховувати також термін експлуатації трубопроводу.

В розділі проведено розрахунок ймовірностей виникнення надзвичайних ситуацій, пов'язаних з витокком, згорянням або вибухами нафтопродуктів внаслідок розгерметизації нафтопроводів та шкідливим впливом на довкілля. На прикладі нафтопроводу Глинсько- Розбишівська- Кременчук проведено оцінювання потенційних небезпек у випадку аварії з врахуванням трьох сценаріїв виливів нафти.

В четвертому розділі за результатами теоретичних та експериментальних досліджень встановлено, що швидкість корозії нелегованої та нержавіючої сталі, міді, а також латуні підвищується із зростанням ступеня мінералізованості підтоварної води нафти, а швидкість корозії у мінералізованих водах та у сумішах мінералізованої води із нафтою зростає при підвищенні температури з 30⁰ до 80⁰С у діапазоні від 3 до 6 разів. Також встановлено, що у разі присутності карбонових кислот у нафті швидкість корозії сталі Ст20 за 80⁰С зростає від 1,9 до 3,8 мм/рік.

Показано, що більшість відомих інгібіторів неефективні у мінералізованих водних середовищах, а у водно-нафтових сумішах кращими є інгібітори на імідазоліновій основі. Теоретично обґрунтовано хімічний склад та схеми безвідходних процесів синтезу екологічно прийнятних інгібіторів корозії металів АС-1 та АС-2 з умістом рослинної олії відповідно 932 г та 950 г, поліетиленполіамінів (відповідно діетилентриаміну 270 г та етилендіаміну 240г) та 500 см³ октанола, а також інгібіторів осадковідкладень з умістом диметилолфосфінової кислоти, диметилсульфонатфосфінату натрію, нітрилооксиетилендиметилфосфонової кислоти, які переважають відомі за економічними показниками щонайменше у 1,2 рази.

Встановлено, що запропоновані інгібітори осадковідкладень порівняно із відомими інгібіторами за однакових концентрацій забезпечують досягнення значення стабілізаційного ефекту понад 90% у разі наявності в нафтопроводі мінералізованих підтоварних вод нафти за температури до 95⁰С. Також

встановлено, що запропоновані інгібітори корозії металів за своїм ефектом якістю не поступаються відомим, але переважають їх за економічними показниками щонайменше у 1,2 рази.

П'ятий розділ присвячений розробленню залежності для оцінювання швидкості протікання електрохімічної корозії сталевих труб у тріщинах ізоляційного покриття за впливу агресивних електролітичних розчинів. Змодельовано процес електрохімічної корозії сталевих труб у тріщинах ізоляційного покриття за впливу агресивних електролітичних розчинів та показано, що основну роль у протіканні корозійних процесів відіграє робота макрогальванічних пар «сталь нафтопроводу в тріщині – сталь нафтопроводу під ізоляційним покриттям». Струм даних гальванопар є показником для розрахунку залишкової товщини стінки у тріщинах задля запобігання аварійному витоку нафти і забруднення довкілля. Розраховано швидкість електрохімічної корозії модельної ділянки нафтопроводу в тріщинах ізоляційного покриття у разі впливу на них агресивних електролітичних розчинів.

Проведено дослідження з виявлення впливу електричних потенціалів анодно-катодних ділянок, питомого електроопору та коефіцієнту поляризації електроліту на швидкість електрохімічної корозії сталі.

Змодельовано процес електрохімічної корозії за умов кисневої деполяризації в умовах експлуатації нафтопроводу на основі рівняння дифузії кисню та побудовано номограму для визначення щільності струму при кисневій деполяризації та карту щільностей корозійного струму на ділянках нафтопроводів Полтавської області.

У **шостому** розділі із застосуванням запропонованої математичної моделі корозійних процесів сталевих труб розроблено розрахункову методику оцінювання глибини корозії сталевих нафтопроводу в тріщинах ізоляційного покриття. Проведено експериментальні дослідження задля перевірки адекватності розрахункової методики з оцінювання глибини корозійних вражень з результатами експериментальних досліджень на основі математичного моделювання локального корозійного елементу на ділянці нафтопроводу.

Для експериментальної перевірки запропонованої методики розрахунку глибини корозії стінки ділянки трубопроводу при роботі гальванопари в ґрунтових умовах проведено дослідження на малих зразках сталі марки 18Г2Афпс. За отриманими значеннями струму електрохімічної корозії за ваговими показниками та запропонованою математичною моделлю розраховані відповідні глибини корозійних пошкоджень.

Таким чином з результатів експериментальних досліджень по корозії сталевих зразків в умовах утворення гальванопар видно, що вони досить добре співпадають з даними, отриманими при розрахунках за розробленою математичною моделлю. Дані дослідження підтвердили основну роль макрогальванічних пар в корозійних втратах у тріщинах металевих труб нафтопроводів. Доля корозії (глибини корозії), що викликається роботою макрогальванічних пар в розчині 3% хлориду натрію в досліджених зразках в даних умовах склала 93,57 – 99,97%.

Розділ 7 присвячений розробленню методології визначення залишкового ресурсу нафтопроводу за фактором корозії сталі в тріщині ізоляційного покриття та розрахунку мінімально допустимої товщини стінки пошкоджених ділянок нафтопроводу, який пропонується виконувати шляхом врахування зменшення товщини стінки нафтопроводу, що вводиться в розрахунок.

Розроблено методики визначення необхідних параметрів для оцінювання залишкового ресурсу безпосередньо на нафтопроводах, що експлуатуються. Установлення характеристик передбачається з використанням неруйнівних методів контролю.

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

Монографії

1. **Степова О.В.** Підвищення екологічної безпеки нафтогазопроводів /В.О. Онищенко, Ю.Л. Винников, М.Л. Зоценко, С.Ф. Пічугін, М.О. Харченко, **О.В. Степова**, В.М. Савик, П.О. Молчанов, П.Ю. Винников, О.М. Ганошенко// Ефективні конструктивно-технологічні рішення об'єктів транспортування нафти і нафтопродуктів у складних інженерно-геологічних умовах. Кол. монографія.

Полтава: ФОП Пусан А.Ф. 2018. С. 180–224 *Автору належить розробка концепції підвищення екологічної безпеки нафтогазопроводів*

2. **Stepova O.V.** Environmental problems of non-conventional gas exploration and production in the regions of Ukraine. Monograph. Group of authors. Association agreement: driving integrational changes Accent Graphics Communication. Chicago. Illinois. USA. 2019. P. 60 –71. *Автору належить аналіз екологічних проблем, пов'язаних з видобутком газу в Україні*

3. Bredun V.I., **Stepova O.V.**, Maksiuta N.S. Objective-oriented approach to improving environmental security of production technologies and processing of mining / Modernization and engineering development of resource-saving technologies in mineral mining and processing. Multi-authored monograph. Petroșani, Romania: Universitas Publishing, 2019. P.380–393 *Автору належить дослідження використання та розробка інгібіторів корозії металів та осадковідкладень на внутрішній поверхні сталевих нафтопроводів*

Статті, які входять до наукометричних баз даних та до фахових видань України

4. **Степова О.В.** Результати випробувань на розтяг локально уражених корозією арматурних стрижнів. *Науковий вісник будівництва*. Вип. 61. Харків: ХНУБА. 2010. С. 99 – 103.

5. **Степова О.В.** Методика розрахунку втрати площі перерізу при корозії арматури в нормальній тріщині балкових залізобетонних конструкцій. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. пр.* Вип. 21. Рівне: НУВГП. 2011. С. 346 – 352

6. **Степова О.В.** Забезпечення екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів за допомогою моніторингу електрохімічних параметрів. *Збірник наукових праць (технічні науки)*. Вип. 1(53). Рівне: НУВГП. 2011. С.201 – 207

7. **Степова О.В.** Техногенна безпека експлуатації магістральних нафтопроводів. *Збірник наукових праць (галузеве машинобудування, будівництво)*. Вип. 2(30). Полтава: ПолтНТУ. 2011. С. 266 – 269

8. **Степова О.В.** Оцінка залишкового ресурсу екологічно безпечної експлуатації

магістральних нафтопроводів. *Строительство, материаловедение, машиностроение*: сб. науч. трудов. Вып. 61. Д.: ПГАСА. 2011. С. 419 – 423

9. **Степова О.В.** Оцінка залишкового ресурсу балкових залізобетонних конструкцій за умов корозії багатоеlementної арматури в нормальній тріщині *Збірник наукових праць (галузеве машинобудування, будівництво)*. Вип.1 (29). Полтава: ПолтНТУ. 2011. С. 110 – 115

10. **Степова О.В.** Врахування електрохімічних параметрів для забезпечення екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*: зб. наук. пр. Вип. 22. Рівне: НУВГП. 2011. С.737 – 742.

11. **Степова О.В.,** Галькевич В.І., Гудзь Я.Р. Аналіз стану корозійної безпеки газопроводів в Полтавській області. *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. Полтава. 2013. №2. С. 132 – 135

12. **Степова О.В.** Врахування корозійних процесів сталевих нафтопроводів з метою підвищення екологічної безпеки. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА, 2018. №(1)20. Т.2. С. 15 – 21.

13. **Степова О.В.** Районування території Полтавської області за показниками корозійної агресивності ґрунтів. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА. 2018. №(3)22. С. 106 – 112.

14. **Степова О.В.** Розрахунок швидкості електрохімічної корозії під час роботи повздовжніх макрогальванічних пар на ділянці нафтопроводу. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА, 2019. №(1)24. Т.2 С. 55 – 59.

15. Гомеля М.Д., **Степова О.В.** Оцінка рівня техногенно-екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА. 2019. №(2)25. Т.2 С. 12 – 15. *Автору належить аналіз показників, що оцінюють техногенно-екологічний ризик експлуатації нафтопроводів, запропоновано використання параметра потоку відмов, як показника, що оцінює рівень екологічної безпеки*

16. Гомеля М.Д., **Степова О.В.** Оцінка корозійної активності мінералізованих пластових вод нафтових родовищ. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА, 2019. Випуск 3(26). Т.2 С. 5 – 11. *Автору належить проведення експериментальних досліджень щодо визначення залежності корозійної активності води від рівня мінералізації щодо нелегованої сталі, міді, латуні та нержавіючої сталі*
17. Гомеля М.Д., **Степова О.В.**, Камаєв В.С. Розробка інгібіторів осадковідкладень у водах з високою мінералізацією. *Наук. журнал «Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки»*. К.:ТНУ. 2019. Том 30(69). №5. Частина 2. С. 55 – 61. *Автору належить проведення та обробка експериментальних досліджень щодо синтезу інгібіторів осадковідкладень на основі продуктів сульфонування диметилolfосфінової кислоти та нітрилоксиетилдиметилфосфонової кислоти*
18. Гомеля М.Д., **Степова О.В.**, Камаєв В.С. Розробка інгібіторів корозії металів у водних середовищах з різним рівнем мінералізації. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА. 2019. Випуск 4(27). Т.1 С. 21 – 27. *Автору належить розроблення нового методу синтезу алкілімідазолінів на основі олії та поліетиленполіамінів*
19. **Stepova O.**, Paraschienko I. Mathematical modeling of local corrosion element in pipelines at galvanic couple's operation in soil conditions. *Геотехнічна механіка*. 2016. Вип. 127. С. 49 – 55. (ResearchBib; Open Academic Journals Index (ОАЖІ)) *Автору належить розроблення математичної моделі локальної електрохімічної корозії на ділянці нафтопроводу*
20. **Stepova O.**, Paraschienko I. Modeling of the corrosion process in steel oil pipelines in order to improve environmental safety. *Eastern-european journal of enterprise technologies, industrial and technology systems*. vol 2, no 1 (86) 2017. P. 15 – 20. *Автору належить проведення математичного дослідження моделі локальної електрохімічної корозії на ділянці нафтопроводу*
21. **E. Stepovaja**, Holik Yu., Fraňa K. Methods for precautionary management of environmental safety at energy enterprises. *Науковий вісник Національного гірничого*

університету. *Науково-технічний журнал* №6 (168). Дніпропетровськ, 2018. С.173 – 177 **Scopus** Автору належить дослідження управління екологічною безпекою підприємств енергетичної галузі

22. **Stepova O.**, Homenko A., Roma V. Calculation of steel pipeline corrosion depth for various conditions of electrolyte solutions in cracks. *International Journal of Engineering & Technology*. Vol.7. No4.8. 2018. P. 636 – 640 Автору належить розробка методики розрахунку залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів

23. **Stepova O.**, Paraschienko I., Lartseva I. Calculation of steel pipeline corrosion depth at the work of galvanic corrosive element operating. *International Journal of Engineering & Technology*. Vol.7. No3.2. 2018. P. 431 – 435 Автору належить експериментальна перевірка методики розрахунку залишкового ресурсу нафтопроводу при роботі макрогальванічної пари

Публікації в матеріалах конференцій:

24. **Степова О.В.**, Листопад М.А. Вплив навколишнього середовища на стан конструкцій будівельних споруд. Матеріали III Міжнародної наукової конференції студентів та молодих вчених «Екологія. Довкілля. Молодь». (Полтава, 11 – 12 травня 2011 р.). Полтава: ПолтНТУ, 2011. С.43 – 45 Автору належить дослідження та оцінка впливу агресивного навколишнього середовища на корозійні процеси будівельних споруд

25. **Степова О.В.**, Галькевич В.І. Моніторинг корозійної безпеки газопроводів Полтавської області. Збірник наукових праць за матеріалами V Всеукраїнського науково-практичного форуму установ НАН України «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки». (Полтава, 12 – 14 грудня 2012 р.). Полтава: ПолтНТУ, 2012. С.15 – 16 Автору належить моніторинг ґрунтових показників корозійної безпеки газопроводів на території Полтавської області

26. **Степова О.В.**, Рома В.В., Гудзь Я.Р. Проблеми впливу ґрунтового середовища на корозію магістральних нафтопроводів у Полтавській області. Тези 65-ї конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету. Том 2. (Полтава, 22 квітня – 15 травня 2013 р.) Полтава: ПолтНТУ,

2012. С. 14 – 16 *Автору належить оцінка зовнішнього середовища експлуатації магістральних нафтопроводів з точки зору корозійної активності*

27. **Степова О.В.**, Гудзь Я.Р. Аналіз стану ґрунтового середовища та його вплив на корозію магістральних нафтопроводів Полтавської області. Матеріали III Міжнародної наукової конференції студентів, магістрантів, аспірантів та молодих вчених. *«Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»*. (Харків, 26 – 27 листопада 2014 р.). Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2014. С. 83 – 86. *Автору належить аналіз показників ґрунтового середовища, в якому експлуатуються нафтопроводи Полтавської області*

28. **Степова О.В.**, Рома В.В. Аналіз корозійної активності ґрунтів в місцях розташування нафтопроводів Полтавської області. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції *«Проблеми екологічної безпеки»*. (Кременчук, 8 – 9 жовтня 2014 р.). Кременчук: КрНУ. 2014. С. 52 – 54. *Автору належить побудова карт корозійної активності ґрунтів Полтавської області*

29. **Степова О.В.**, Заливчий В.О. Геоекологічні проблеми експлуатації підземного трубопроводного транспорту Полтавської області. Матеріали Міжнародної наукової конференції студентів та молодих вчених *«Екологія. Довкілля. Молодь»*. (Полтава, 22 – 23 жовтня 2015 р.). Полтава: ПолтНТУ. С. 129 – 133. *Автору належить дослідження геоекологічних проблем експлуатації сталеві підземної мережі трубопроводів*

30. **Степова О.В.**, Заливчий В.О. Оцінка корозійних втрат на поверхні трубопроводу в ґрунтових умовах. Тези 68-ї конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету. (Полтава, 19 квітня – 13 травня 2016 р.). Полтава: ПолтНТУ. 2015. С. 270 – 271 *Автору належить розрахунок корозійних втрат на поверхні сталевих трубопроводів, математичне обґрунтування результатів розрахунків*

31. **Степова О.В.** Оцінка втрати площі перерізу трубопроводу при роботі гальванічного елемента на поверхні трубопроводу в ґрунтових умовах. Матеріали 4-ого Міжнародного конгресу *«Сталий розвиток: захист навколишнього середовища»*.

Енергоощадність. Збалансоване природокористування. (Львів, 21 – 23 вересня 2016 р.). Львів: НУ «Львівська політехніка». С. 148 – 149.

32. Гомеля М.Д., **Степова О.В.** Розробка інгібіторів осадковідкладень у водах з високою мінералізацією. Збірник наук. праць XII Міжнародної науково-практичної конференції *«Академічна та університетська наука – результати та перспективи»*. (Полтава, 6 грудня 2019р.). Полтава: ПолтНТУ. 2019. С.138 – 141. Авторка сформулювала ідею, проблему та методику досліджень, узагальнила результати досліджень, сформулювала висновки.

33. **Степова О.В.**, Ганошенко О.М. Екологічна безпека експлуатації споруд залізничного транспорту. Матеріали 77 Міжнародної науково-практичної конференції *«Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту»*. (Дніпро, 11-12 травня 2017р.). Днепр. 2017. С. 269 – 271. Автору належить дослідження корозійних процесів при експлуатації споруд залізничного транспорту

34. **Степова О.**, Кузнецова Ю., Хоменко А. Розрахунок глибини корозії сталевих трубопроводів за різних умов перебування електролітичного розчину в тріщинах. Тези 5-го Міжнародного конгресу *«Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»* (Львів, 26 – 29 вересня 2018 р.). Львів: НУ «Львівська політехніка». С. 122 – 123.

35. **Степова О.В.**, Хоменко А.С. Оцінка рівня техногенно-екологічної експлуатації нафтопроводів. Матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції *«Екологія. Людина. Суспільство»*. (Київ, 23 травня 2019 р.). Київ: НТУУ «КПІ імені І. Сікорського». 2019. С. 101 – 102 Автору належить розрахунок параметру потоку відмов для нафтопроводів України

36. **Степова О.В.**, Хоменко А.С. Оцінка впливу показників ґрунтового середовища на корозійний стан сталевих нафтопроводів. Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції *“Vin smart eco”*. (Вінниця, 16 – 18 травня 2019 р.). Вінниця: КВНЗ «Вінницька академія неперервної освіти». 2019. С. 266 – 269. Автору належить проведення експериментальних досліджень щодо виявлення найбільш корозійно активного ґрунту із досліджуваних

37. **Степова О.**, Рассоха І., Блажко Л., Ганошенко О. Розрахунок залишкового ресурсу сталевому нафтопроводу за умов впливу корозійного середовища. Збірник наукових праць II Міжнародної українсько-азербайджанської конференції «*Bulding Innovations - 2019*». (Полтава, 23–24 травня 2019р.). Полтава:ПолтНТУ. 2019. С. 190 – 193 *Автору належить розроблення номограми для експрес оцінювання залишкового ресурсу нафтопроводів, що експлуатуються в різних ґрунтових умовах*
38. **Степова О.В.** Розрахунок швидкості корозії підземних нафтопроводів в ґрунтових умовах Полтавської області. Збірник наукових праць за матеріалами VII-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю «*Екологія/Ecology-2019*». (Вінниця, 25–27 вересня 2019 р.). Вінниця: ВНТУ. 2019. С.42 – 43
39. Гомеля М.Д., **Степова О.В.** Оцінка корозійної активності мінералізованих пластових вод нафтових родовищ. Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції «*Проблеми екології та енергозбереження*». (Миколаїв, 20–22 вересня 2019 р.). Миколаїв: Видавець Торубара В.В. 2019. С. 19 – 22. *Автору належить проведення хімічного дослідження щодо оцінки корозійної активності мінералізованих пластових вод щодо нелегованої сталі*
40. **Степова О.В.** Оцінка зміни товщини стінки сталевому трубопроводу при роботі гальванічного корозійного елементу. Матеріали 6-ої Міжнародної науково – практичної інтернет - конференції «*Енергетика, екологія, безпека життєдіяльності та комп'ютерні технології у будівництві*». (Дніпро, 25 – 27 квітня 2018р.). ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури». 2018. С. 115 – 119. *Автору належить розробка залежності, що дозволяє розрахувати залишкову товщину стінки трубопроводу при роботі макрогоальванічних корозійних пар за умов періодичного перебування агресивного розчину.*

Патенти на корисну модель:

41. Пат № 82560 на корисну модель України МПК G01N17/00 Мідно-сульфатний електрод порівняння /В.О. Бондар, **О.В. Степова**, Л.В. Бондар; заявник і патентовласник Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка. – №201303831 заявл. 28.03.2013; опубл. 12.08.2013, Бюл. №15.

Ключові слова: екологічна безпека, охорона довкілля, сталевий нафтопровід, електрохімічна корозія, тріщини в ізоляційному покритті, залишковий ресурс, інгібітор осадковідкладень, інгібітор корозії

ABSTRACT

Stepova O.V. Scientific basis for prevention of environmental pollution due to internal and external corrosion of steel pipelines. – Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a degree Doctor of Technical Sciences in specialty 21.06.01 – Environmental Safety. – National University «Yuriy Kondratyuk Poltava Polytechnic», Ministry of Education and Science of Ukraine, Poltava, 2019.

The dissertation will be defended at a meeting of the specialized academic council D 26.880.01 of the State Ecological Academy of Postgraduate Education and Management of the Ministry of Energy and Environmental Protection of Ukraine, Kyiv, 2020.

The dissertation is devoted to the solution of the actual scientific problem of creation of scientific bases for prevention of environmental pollution due to internal and external corrosion of steel oil pipelines by application of developed environmentally and economically acceptable corrosion inhibitors and sediments, as well as the proposed method of estimation of the residual resource of their exploitation.

As a result of complex theoretical and experimental research in the dissertation, new scientific provisions, conclusions and recommendations are proposed and substantiated to prevent the increase of risks of environmental pollution by petroleum products, products of their combustion or explosion, due to the processes of internal and external corrosion of steel oil pipelines through the application of environmentally and economically acceptable corrosion inhibitors and sediment, as well as a proposed method for estimating the residual life of their operation.

The **introduction** substantiates the relevance of the topic of the dissertation, formulated the idea, purpose and objectives of the research, defines the scientific novelty and practical value of the obtained results, data on the personal contribution of the applicant, approbation of the results of the dissertation, structure and scope of work.

The **first** section is an overview and analysis of literary works of national and foreign scientists to evaluate and extension of the residual life of steel oil pipelines.

The analysis of the current state of scientific and technical achievements on the issues of harmful effects on the environment due to accidental leaks, combustion or explosions of petroleum products revealed that one of the dangerous factors are external and internal corrosion processes with risks of depressurization of steel oil pipelines and emergencies. The consequences of this are significant environmental damage associated with the loss of petroleum products and significant pollution of environmental components. Failure to take into account corrosion processes, lack of scientific bases for the prevention of environmental pollution, the inconsistency of the methods of estimating the residual resource, the use of inefficient inhibitors makes it impossible the prevention of environmental pollution and leads to increased environmental risk of oil pipelines.

The above gave the basis for defining the **idea of work**, which consists in the prevention of environmental pollution of petroleum products, products of their combustion or explosion due to the processes of internal and external corrosion of steel oil pipelines by using developed environmentally and economically acceptable corrosion inhibitors and sedimentation deposition operation.

Taking into account the state of the question, the purpose, main tasks and methodological scheme of the dissertation research are formulated.

The second section proposes a methodology and substantiates the research methods that envisage the application of both theoretical and experimental methods, including methods of variance and correlation-regression analysis; indicative methods; method of mathematical modeling; gravimetric method; chemical and physico-chemical and NMR spectrometry methods and the like. Information about the objects and methods of research performed in the work is given. The characteristics of the studied environments and equipment are presented. Methods of synthesis of sediment inhibitors and corrosion of metals, methods of evaluation of their effectiveness are described. The methods and techniques of experimental researches concerning non-destructive determination of corrosion rate of the outer surface of steel oil pipelines are presented.

The **third** section presents the results of the research of the corrosion activity of soils of Poltava region. On the basis of theoretical studies of soils in terms of mechanical composition, pH, content of sulfate ions, chloride ions, nitrate ions, humus content, electrical resistance of soil, the corrosion activity of soils of Poltava region was analyzed and maps were constructed. It is established that by its properties, soils of Poltava region causes the emergence and development of corrosion processes on the outer surfaces of oil pipelines, which significantly increases the likelihood of environmental pollution due to the depressurization of steel oil pipelines.

The section presents the results of experimental research to evaluate the effect of humidity on soil corrosion of a steel oil pipeline. The results of the studies showed that the change in soil moisture at the depth of the pipeline causes the formation of macrogalvanic pairs and the beginning of the development of local electrochemical corrosion in the area of the steel oil pipeline.

The environmental safety of oil pipelines is determined by the magnitude of the likelihood of environmental pollution due to the depressurization of steel oil pipelines, including taking into account external and internal corrosion processes. In general, environmental risk is seen as the likelihood of adverse events and consequences and is an important sign of environmental safety.

A reliability theory is proposed to calculate the likelihood of environmental contamination due to the depressurization of steel oil pipelines. According to which emergency oil leakage is considered as ecological-technogenic risk, which leads to disturbance of sustainability of environmental factors. According to this theory, the reliability of renewable objects, which include oil pipelines, is a reliability indicator. Reliability is estimated by the probability of trouble-free operation, the parameter of the flow of emergency events and the time interval of trouble-free operation.

Considering the considerable length of oil pipelines throughout Ukraine, one should expect an average of 1 accident per 10 months (7500 hours). It is clear that the greatest danger is the oil pipelines, which have the greatest length, but the life of the pipeline must also be taken into account.

The section calculates the likelihood of emergencies due to leakage, combustion or explosion of oil products due to oil pipelines depressurization and environmental damage. Using the example of the Glinsko-Rozbyshivska-Kremenchuk oil pipeline, an assessment of the potential hazards in the event of an accident was carried out, taking into account three scenarios of oil spills.

In the **fourth** section on the results of theoretical and experimental research, it is established that the rate of corrosion of non-alloy and stainless steel, copper, and brass increases with the degree of mineralization of petroleum water, and the corrosion rate in mineralized waters and in mixtures of mineralized water with oil increases with increasing temperature from 30° to 80°C in the range of 3 to 6 times.

It is also established that in the presence of carboxylic acids in oil, the corrosion rate of steel Ct20 at 80°C increases from 1,9 to 3,8 mm/year.

Most known inhibitors have been shown to be ineffective in mineralized aqueous media and imidazoline-based inhibitors are preferred in water-oil mixtures. The chemical composition and schemes of waste-free processes for the synthesis of environmentally acceptable corrosion inhibitors of AC-1 and AC-2 metals with vegetable oil content of 932 g and 950 g, polyethylene polyamines (respectively diethylenetriamine 270 g and ethylenediamine 240 g) 500 cm³ of octanol, as well as sediment inhibitors containing dimethylolphosphinic acid, dimethylsulfonate phosphinate sodium, nitrileoxyethylene dimethylphosphonic acid, which are at least 1.2 times greater than those known for their economic indicators.

It is established that the proposed sediment inhibitors, compared to known inhibitors at the same concentrations, provide a value of stabilization effect of more than 90 % in the case of the presence of mineralized oil water in the oil pipeline at temperatures up to 95°C. It has also been found that the proposed corrosion inhibitors of metals are not inferior in quality to their effect to the known, but outweigh them in economic terms by at least 1,2 times.

The fifth section is devoted to the development of dependence for the estimation of the rate of electrochemical corrosion of steel pipes in the cracks of an insulating coating under the influence of aggressive electrolytic solutions. The process of electrochemical

corrosion of steel pipes in cracks of insulation coating under the influence of corrosive electrolytic solutions is modeled, and it is shown that the main role in the course of corrosion processes is played by the work of macrogalvanic pairs "steel of oil pipeline in the crack – oil pipeline steel under insulation. The current of these galvanic pairs is an indicator for calculating the residual wall thickness in the cracks to prevent accidental oil leakage and environmental pollution. The rate of electrochemical corrosion of the model section of the oil pipeline in the cracks of the insulation coating in case of exposure of aggressive electrolytic solutions is calculated.

A research was conducted to identify the influence of the electrical potentials of the anode-cathode sections, the specific electrical resistance and the polarization coefficient of the electrolyte on the rate of electrochemical corrosion of steel.

The process of electrochemical corrosion under conditions of oxygen depolarization in the conditions of operation of the oil pipeline based on the oxygen diffusion equation is simulated, and a nomogram is constructed to determine the current density at oxygen depolarization and a map of the corrosion current densities in the sections of the oil pipelines of the Poltava region.

In the **sixth** section, a calculation technique for estimating the corrosion depth of a steel pipeline in the cracks of an insulating coating is developed using the proposed mathematical model of corrosion processes of steel pipes. Experimental studies have been conducted to verify the adequacy of the calculation method for estimating to assess the depth of corrosion lesions with the results of experimental studies based on the mathematical modeling of the local corrosion element in the pipeline section.

For the experimental verification of the proposed method for calculating the corrosion depth of the wall of the pipeline section when operating electroplating in soil conditions, a study was carried out on small samples of 18G2Afps steel. According to the obtained values of the current of electrochemical corrosion by the weight indexes and the proposed mathematical model, the corresponding depths of corrosion damages are calculated.

Thus, from the results of experimental studies on the corrosion of steel specimens in the conditions of the formation of galvanic pairs, it is clear that they are quite consistent

with the data obtained in the calculations of the developed mathematical model. These studies confirmed the major role of macrogalvanic vapors in corrosion losses in metal pipe cracks in oil pipelines. The proportion of corrosion (depth of corrosion) caused by the work of macrogalvanic pairs in a solution of 3 % sodium chloride in the samples under these conditions was 93,57 – 99,97 %.

Section 7 is devoted to the development of a methodology for determining the residual life of an oil pipeline by the corrosion factor of steel in the crack of insulation coating and the calculation of the minimum permissible wall thickness of the damaged oil pipeline sections, which is proposed to be performed by taking into account the reduction of the oil pipeline wall thickness, which is entered into the calculation.

Methods for determining the necessary parameters for estimating the residual resource directly on operated oil pipelines are developed. Characterization is assumed using non-destructive control methods.

Keywords: environmental safety, environmental protection, steel pipeline, electrochemical corrosion, cracks in insulation, residual life, sediment inhibitor, corrosion inhibitor.

SPISOK NAUKOVIIH PRATS

Monografii

1. Stepova O.V. Pidvischennya ekologichnoi bezpeki naftogazoprovodiv /V.O. Onischenko, YU.L. Vinnikov, M.L. Zotsenko, S.F. Pichugin, M.O. Harchenko, O.V. Stepova, V.M. Savik, P.O. Molchanov, P.YU. Vinnikov, O.M. Ganoshenko// Efektivni konstruktivno-tehnologichni rishennya ob'ektiv transportuvannya nafti i naftoproduktiv u skladnih injenerno-geologichnih umovah. Kol. monografiya. Poltava: FOP Pusan A.F. 2018. S. 180–224
2. **Stepova O.V.** Environmental problems of non-conventional gas exploration and production in the regions of Ukraine. Monograph. Group of authors. Association agreement: driving integrational changes Accent Graphics Communication. Chicago. Illinois. USA. 2019. P. 60 –71.
3. Bredun V.I., **Stepova O.V.**, Maksiuta N.S. Objective-oriented approach to improving environmental security of production technologies and processing of mining /

Modernization and engineering development of resource-saving technologies in mineral mining and processing. Multi-authored monograph. Petroșani, Romania: Universitas Publishing, 2019. P.380 – 393

***Statti, yaki v hodyat do naukometric hnih baz danih ta
do fahovih vidan Ukraïni***

4. **Stepova O.V.** Rezultati viprobuvan na roztyag lokalno urajenih korozieyu armaturnih strijnih. *Naukoviy visnik budivnitstva*. Vip. 61. Harkiv: HNUBA. 2010. S. 99 – 103.
5. **Stepova O.V.** Metodika rozrahunku vtrati ploschi pererizu pri korozii armaturi v normalniy trischini balkovih zalizobetonnih konstruktsiy. *Resursoekonomni materialy, konstruktsii, budivli ta sporudi: zb. nauk. pr.* Vip. 21. Rivne: NUVGP. 2011. S. 346 – 352
6. **Stepova O.V.** Zabezpechennya ekologichnoï bezpeki ekspluatatsii naftoprovodiv za dopomogyu monitoringu elektrohimi chnih parametriv. *Zbirnik naukovih prats (tehnichni nauki)*. Vip. 1(53). Rivne: NUVGP. 2011. S.201 – 207
7. **Stepova O.V.** Tehnogenna bezpeka ekspluatatsii magistralnih naftoprovodiv. *Zbirnik naukovih prats (galuzeve mashinobuduvannya, budivnitstvo)*. Vip. 2(30). Poltava: PoltNTU. 2011. S. 266 – 269
8. **Stepova O.V.** Otsinka zalishkovogo resursu ekologichno bezpechnoï ekspluatatsii magistralnih naftoprovodiv. *Stroitelstvo, materialovedenie, mashinostroenie: sb. nauch. trudov*. Vyip. 61. D.: PGASA. 2011. S. 419 – 423
9. **Stepova O.V.** Otsinka zalishkovogo resursu balkovih zalizobetonnih konstruktsiy za umov korozii bagatoelementnoï armaturi v normalniy trischini. *Zbirnik naukovih prats (galuzeve mashinobuduvannya, budivnitstvo)*. Vip.1 (29). Poltava: PoltNTU. 2011. S. 110 – 115
10. **Stepova O.V.** Vrahuvannya elektrohimi chnih parametriv dlya zabezpechennya ekologichnoï bezpeki ekspluatatsii naftoprovodiv. *Resursoekonomni materialy, konstruktsii, budivli ta sporudi: zb. nauk. pr.* Vip. 22. Rivne: NUVGP. 2011. S.737 – 742.
11. **Stepova O.V., Galkevich V.I., Gudz YA.R.** Analiz stanu korozii noï bezpeki gazoprovodiv v Poltavskiy oblasti. *Visnik Poltavskoï derjavnoï agrarnoï akademii*. Poltava. 2013. №2. S. 132 – 135

12. **Stepova O.V.** Vrahuvannya korozivnykh protsesiv stalevikh naftoprovodiv z metoyu pidvischennya ekologichnoï bezpeki. *Ekologichni nauki: naukovo-praktichniy jurnal* / Golovniy redaktor O.I. Bondar. K.: DEA, 2018. №(1)20. T.2. S. 15 – 21.
13. **Stepova O.V.** Rayonuvannya teritorii Poltavskoï oblasti za pokaznikami korozivnoï agresivnosti rruntiv. *Ekologichni nauki: naukovo-praktichniy jurnal* / Golovniy redaktor O.I. Bondar. K.: DEA. 2018. №(3)22. S. 106 – 112.
14. **Stepova O.V.** Rozrahunok shvidkosti elektrohimičnoï korozii pid chas roboti povzdovjnih makrogalvanichnih par na dilyantsi naftoprovodu. *Ekologichni nauki: naukovo-praktichniy jurnal* / Golovniy redaktor O.I. Bondar. K.: DEA, 2019. №(1)24. T.2 S. 55 – 59.
15. Gomelya M.D., **Stepova O.V.** Otsinka rivnya tehnogenno-ekologichnoï bezpeki ekspluatatsii naftoprovodiv. *Ekologichni nauki: naukovo-praktichniy jurnal* / Golovniy redaktor O.I. Bondar. K.: DEA. 2019. №(2)25. T.2 S. 12 – 15
16. Gomelya M.D., **Stepova O.V.** Otsinka korozivnoï aktivnosti mineralizovanih plastovih vod naftovih rodovisch. *Ekologichni nauki: naukovo-praktichniy jurnal* / Golovniy redaktor O.I. Bondar. K.: DEA, 2019. Vipusk 3(26). T.2 S. 5 – 11
17. Gomelya M.D., **Stepova O.V.**, Kamaev V.S. Rozrobka inhibitoriv osadkovidkladen u vodah z visokoyu mineralizatsieyu. *Nauk. jurnal «Vcheni zapiski TNU imeni V.I. Vernadskogo. Seriya: Tehnichni nauki»*. K.:TNU. 2019. Tom 30(69). №5. CHastina 2. S. 55 – 61.
18. Gomelya M.D., **Stepova O.V.**, Kamaev V.S. Rozrobka inhibitoriv korozii metaliv u vodnih seredovischah z riznim rivnem mineralizatsii. *Ekologichni nauki: naukovo-praktichniy jurnal* / Golovniy redaktor O.I. Bondar. K.: DEA. 2019. Vipusk 4(27). T.1 S. 21 – 27.
19. **Stepova O.**, Paraschienko I. Mathematical modeling of local corrosion element in pipelines at galvanic couple's operation in soil conditions. *Geotekhnichna mehanika*. 2016. Vip. 127. S. 49 – 55.
20. **Stepova O.**, Paraschienko I. Modeling of the corrosion process in steel oil pipelines in order to improve environmental safety. *Eastern-european journal of enterprise technologies, industrial and technology systems*. vol 2, no 1 (86) 2017. P. 15 – 20.

21. **E. Stepovaja**, Holik Yu., Fraňa K. Methods for precautionary management of environmental safety at energy enterprises. *Naukoviy visnik Natsionalnogo gornichogo universitetu. Naukovo-tehnichnyy jurnal* №6 (168). Dnipropetrovsk, 2018. S.173 – 177
22. **Stepova O.**, Homenko A., Roma V. Calculation of steel pipeline corrosion depth for various conditions of electrolyte solutions in cracks. *International Journal of Engineering & Technology*. Vol.7. No4.8. 2018. P. 636 – 640
23. **Stepova O.**, Paraschienko I., Lartseva I. Calculation of steel pipeline corrosion depth at the work of galvanic corrosive element operating. *International Journal of Engineering & Technology*. Vol.7. No3.2. 2018. P. 431 – 435

Publikatsii v materialah konferentsiy:

24. **Stepova O.V.**, Listopad M.A. Vpliv navkolishnogo seredovischa na stan konstruktsiy budivelnih sporud. Materiali III Mijnarodnoi naukovoï konferentsii studentiv ta molodih vchenih «*Ekologiya. Dovkillya. Molod*». (Poltava, 11 – 12 travnya 2011 r.). Poltava: PoltNTU, 2011.– S.43 – 45
25. **Stepova O.V.**, Galkevich V.I. Monitoring koroziynoi bezpeki gazoprovodiv Poltavskoï oblasti. Zbirnik naukovih prats za materialami V Vseukraïnskogo naukovopraktichnogo forumu ustanov NAN Ukraïni «*Problemi y perspektivi rozvitku akademichnoi ta universitetskoï nauki*». (Poltava, 12 – 14 grudnya 2012 r.). Poltava: PoltNTU, 2012. S.15 – 16
26. **Stepova O.V.**, Roma V.V., Gudz YA.R. Problemi vplivu rruntovogo seredovischa na koroziyu magistralnih naftoprovodiv u Poltavskiy oblasti. *Tezi 65-i konferentsii profesoriv, vikladachiv, naukovih pratsivnikov, aspirantiv ta studentiv universitetu*. Tom 2. (Poltava, 22 kvitnya – 15 travnya 2013 r.) Poltava: PoltNTU, 2012. S. 14 – 16
27. **Stepova O.V.**, Gudz YA.R. Analiz stanu rruntovogo seredovischa ta yogo vpliv na koroziyu magistralnih naftoprovodiv Poltavskoï oblasti. Materiali III Mijnarodnoi naukovoï konferentsii studentiv, magistrantiv, aspirantiv ta molodih vchenih. «*Ekologiya, neoekologiya, ohorona navkolishnogo seredovischa ta zbalansovane prirodoikoristuvannya*». (Harkiv, 26 – 27 listopada 2014 r.). H.:HNU imeni V.N. Karazina, 2014. S. 83 – 86.

28. **Stepova O.V.**, Roma V.V. Analiz korozivnoï aktivnosti rrunitiv v mistsyah roztashuvannya naftoprovodiv Poltavskoï oblasti. Materiali mijnarodnoï naukovo-praktichnoï konferentsii «*Problemi ekologichnoï bezpeki*». (Kremenchuk, 8 – 9 jovtnya 2014 r.). Kremenchuk: KrNU. 2014. S. 52 – 54
29. **Stepova O.V.**, Zalivchiy V.O. Geoekologichni problemi ekspluatatsii pidzemnogo truboprovodnogo transportu Poltavskoï oblasti. Materiali Mijnarodnoï naukovoï konferentsii studentiv ta molodih vchenih «*Ekologiya. Dovkillya. Molod*». (Poltava, 22 – 23 jovtnya 2015 r.). Poltava: PoltNTU. S. 129 – 133.
30. **Stepova O.V.**, Zalivchiy V.O. Otsinka korozivnih vtrat na poverhni truboprovodu v rruntovih umovah. Tezi 68-i konferentsii *profesoriv, vikladachiv, naukovih pratsivnikov, aspirantiv ta studentiv universitetu*. (Poltava, 19 kvitnya – 13 travnya 2016 r.). Poltava: PoltNTU. 2015. S. 270 – 271
31. **Stepova O.V.** Otsinka vtrati ploschi pererizu truboprovodu pri roboti galvanichnogo elementu na poverhni truboprovodu v rruntovih umovah. Materiali 4-ogo Mijnarodnogo kongresu «*Staliy rozvitok: zahist navkolishnogo seredovischa. Energooschadnist. Zbalansovane prirodokoristuvannya*». (Lviv, 21 – 23 veresnya 2016 r.). Lviv: NU «Lvivska politehnika». S. 148 – 149.
32. Gomelya M.D., **Stepova O.V.** Rozrobka inhibitoriv osadkovidkladen u vodah z visokoyu mineralizatsieyu. Zbirnik nauk. prats HII Mijnarodnoï naukovo-praktichnoï konferentsii «*Akademichna ta universitetska nauka – rezultati ta perspektivi*». (Poltava, 6 grudnya 2019r.). Poltava: PoltNTU. 2019. S.138 – 141.
33. **Stepova O.V.**, Ganoshenko O.M. Ekologichna bezpeka ekspluatatsii sporud zaliznichnogo transportu. Materiali 77 Mijnarodnoï naukovo-praktichnoï konferentsii «*Problemi ta perspektivi rozvitku zaliznichnogo transportu*». (Dnipro, 11-12 travnya 2017r.). Dnepr. 2017. S. 269 – 271.
34. **Stepova O.V.**, Kuznetsova YU., Homenko A. Rozrahunok glibini korozii stalevogo truboprovodu za riznih umov perebuvannya elektrolitichnogo rozchinu v trischinah. Tezi 5-go Mijnarodnogo kongresu «*Staliy rozvitok: zahist navkolishnogo seredovischa. Energooschadnist. Zbalansovane prirodokoristuvannya*» (Lviv, 26 – 29 veresnya 2018 r.). Lviv: NU «Lvivska politehnika». S. 122 – 123.

35. **Stepova O.V.**, Homenko A.S. Otsinka rivnya tehnogenno-ekologichnoi ekspluatatsii naftoprovodiv. Materiali HH Mijnarodnoi naukovo-praktichnoi konferentsii «*Ekologiya. Lyudina. Suspilstvo*». (Kiiv, 23 travnya 2019 r.). Kiiv: NTUU «KPI imeni I. Sikorskogo». 2019. S. 101 – 102
36. **Stepova O.V.**, Homenko A.S. Otsinka vplivu pokaznikov rruntovogo seredovischa na koroziyniy stan stalevih naftoprovodiv. Materiali I Mijnarodnoi naukovo-praktichnoi konferentsii “*Vin smart eco*”. (Vinnitsya, 16 – 18 travnya 2019 r.). Vinnitsya: KVNZ «Vinnitska akademiya neperervnoi osviti». 2019. S. 266 – 269.
37. **Stepova O.**, Rassoja I., Blajko L., Ganoshenko O. Rozrahunok zalishkovogo resursu stalevogo naftoprovodu za umov vplivu koroziynogo seredovischa. Zbirnik naukovih prats II Mijnarodnoi ukraïnsko-azerbaydjanskoï konferentsii «*Bulding Innovations - 2019*». (Poltava, 23–24 travnya 2019r.). Poltava: PoltNTU. 2019. S. 190 – 193
38. **Stepova O.V.** Rozrahunok shvidkosti koroziï pidzemnih naftoprovodiv v rruntovih umovah Poltavskoï oblasti. Zbirnik naukovih prats za materialami VII-go Vseukraïnskogo z'ïzdu ekologiv z mijnarodnoyu uchastyu «*Ekologiya/Ecology–2019*». (Vinnitsya, 25–27 veresnya 2019 r.). Vinnitsya: VNTU. 2019. S.42–43
39. Gomelya M.D., **Stepova O.V.** Otsinka koroziynoï aktivnosti mineralizovanih plastovih vod naftovih rodovisch. Materiali XIII Mijnarodnoi naukovo-tehnichnoi konferentsii «*Problemi ekologii ta energozberejennya*». (Mikolaïv, 20–22 veresnya 2019 r.). Mikolaïv: Vidavets Torubara V.V. 2019. S. 19 – 22.
40. **Stepova O.V.** Otsinka zmini tovschini stinki stalevogo truboprovodu pri roboti galvanichnogo koroziynogo elementu. Materiali 6- oï Mijnarodnoi naukovo – praktichnoi internet - konferentsii «*Energetika, ekologiya, bezpeka jittediyalnosti ta komp'yuterni tehnologii u budivnitstvi*». (Dnipro, 25 – 27 kvitnya 2018r.). DVNZ «Pridniprovska derjavna akademiya budivnitstva ta arhitekturi». 2018. S. 115 – 119.

Patenti na korisnu model:

41. Pat № 82560 na korisnu model Ukraïni MPK G01N17/00 Midno-sulfatniy elektrod porivnyannya / V.O. Bondar, **O.V. Stepova**, L.V. Bondar; zayavnik i patentovlasnik Poltavskiy natsionalniy tehničniy universitet imeni YUriya Kondratyuka. – №201303831 zayavl. 28.03.2013; opubl. 12.08.2013, Byul. №15.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	31
ВСТУП.....	32
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ З ПИТАНЬ ОЦІНКИ ТА ПОДОВЖЕННЯ ЗАЛИШКОВОГО РЕСУРСУ СТАЛЕВИХ НАФТОПРОВОДІВ.....	41
1.1 Загальна характеристика та аналіз технічного стану сталевих нафтопроводів.....	41
1.2 Аналіз причин відмов трубопровідного транспорту вуглеводневої сировини.....	45
1.3 Аналіз аварійних подій, пов'язаних з розгерметизацією нафтопроводів та їх вплив на довкілля.....	48
1.4 Вивчення проблеми корозії сталевих нафтопроводів.....	58
1.4.1. Труби і сталі для магістральних нафтопроводів.....	58
1.4.2 Вплив параметрів системи "металл-ізоляція-грунт" на швидкість корозійних процесів зовнішньої стінки сталевих нафтопроводів.....	61
1.4.3 Дослідження процесів внутрішньотрубної корозії сталевих нафтопроводів.....	67
1.5 Аналіз методів розрахунку залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів.....	71
1.5.1 Пошкодження ізоляційних покриттів.....	79
1.5.2 Розрахункові методи визначення швидкості та глибини корозії сталі.....	82
1.6 Аналіз сучасного стану досліджень з питань подовження ресурсу сталевих нафтопроводів.....	92
1.7 Обґрунтування теми дисертаційної роботи.....	94
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	99

2.1	Об'єкти дослідження.....	99
2.1.1	Грунти Полтавської області, що підлягали аналізу.....	99
2.1.2	Грунти, що використовувались для оцінки ґрунтової корозії.....	99
2.1.3	Водні середовища, що використовувались при проведенні досліджень.....	100
2.2	Методи синтезу інгібіторів.....	100
2.2.1	Синтез інгібіторів осадко відкладень.....	100
2.2.2	Синтез інгібіторів корозії металів у водно-нафтових сумішах.....	101
2.3	Методи досліджень.....	102
2.3.1	Оцінювання корозійної активності ґрунтів по відношенню до сталі.....	102
2.3.2	Оцінювання ефективності інгібіторів корозії металів у мінералізованих водах.....	104
2.3.3	Оцінювання ефективності інгібіторів осадко відкладень.....	106
2.3.4	Методика визначення глибини корозії сталі при роботі гальванопари.....	107
2.3.5	Методика визначення впливу ширини ділянки ураження на глибину корозійного руйнування металу.....	109
2.4	Методи контролю процесів.....	110
2.5	Прилади контролю процесів.....	111
2.6	Математична обробка експериментальних даних.....	111
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	114
	РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ҐРУНТІВ В РЕГІОНАЛЬНОМУ МАСШТАБІ.....	115
3.1	Аналіз корозійної активності ґрунтів Полтавської області.....	115
3.2	Експериментальні дослідження оцінювання впливу вологості на загальну ґрунтокорозію металу трубопроводу.....	146
3.3	Визначення швидкості корозії сталі в середовищі ґрунту.....	151
3.4	Оцінювання рівня екологічної безпеки експлуатації	

нафтопроводів.....	152
3.4.1 Розрахунок імовірностей екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів.....	157
3.4.2. Встановлення потенційних небезпек при виливах нафти і нафтопродуктів з лінійної частини магістрального нафтопроводу під час аварій	159
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	166
РОЗДІЛ 4 РОЗРОБЛЕННЯ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ ТА ОСАДКОВІДКЛАДЕНЬ ДЛЯ ЗАХИСТУ ОБЛАДНАННЯ ТА ТРУБОПРОВІДІВ ПРИ ВИДОБУВАННІ ТА ТРАНСПОРТУВАННІ НАФТИ.....	168
Оцінювання корозійної активності мінералізованих вод та водно-	
4.1 нафтової суміші по відношенню до нелегованої сталі, їх стабільності щодо осадковідкладення.....	172
4.2 Розроблення нових інгібіторів осадковідкладень у високо мінералізованих водних середовищах.....	180
4.2.1 Синтез інгібіторів осадковідкладень.....	180
4.2.2 Оцінювання ефективності інгібіторів осадковідкладень у мінералізованих водних середовищах	184
4.3 Розроблення інгібіторів корозії металів у мінералізованих водах нафтовидобування та водно нафтових сумішах.....	191
4.3.1 Оцінювання ефективності інгібіторів корозії металів в мінералізованих водах.....	191
4.3.2 Розроблення інгібіторів корозії металів у водно-нафтових сумішах.....	195
4.3.3 Оцінювання ефективності інгібіторів корозії сталі у нафті в присутності мінералізованих вод.....	201
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	213
РОЗДІЛ 5 МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ РОБОТИ ГАЛЬВАНІЧНОГО КОРОЗІЙНОГО ЕЛЕМЕНТУ В ТРІЩИНІ МАГІСТРАЛЬНОГО	

НАФТОПРОВОДУ.....	214
5.1 Загальні відомості до розробки математичної моделі.....	214
5.2 Двомірна математична модель роботи гальванічного корозійного елемента.....	217
5.3 Дослідження математичної моделі локального корозійного елемента.....	219
5.4 Корозія поверхні нафтопроводу за умов кисневої деполяризації.....	225
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	236
РОЗДІЛ 6 РОЗРАХУНОК ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА УТОНЬШЕННЯ СТІНКИ НАФТОПРОВОДУ В УМОВАХ ВИНИКНЕННЯ ГАЛЬВАНІЧНОГО КОРОЗІЙНОГО ЕЛЕМЕНТУ В ТРІЩИНІ ІЗОЛЯЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ.....	239
6.1 Розрахункові залежності при сталому перебуванні агресивного електролітичного розчину в тріщині.....	239
6.2 Розрахункові залежності при періодичному попаданні агресивного електролітичного середовища в тріщину.....	242
6.3 Експериментальна перевірка методики розрахунку глибини корозії стінки ділянки трубопроводу.....	245
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6.....	260
РОЗДІЛ 7 РОЗРАХУНОК ЗАЛИШКОВОГО РЕСУРСУ ТА ОЦІНЮВАННЯ МІЦНОСТІ СТАЛЕВОГО НАФТОПРОВОДУ ІЗ КОРОЗІЙНИМИ УРАЖЕННЯМИ В ТРІЩИНАХ ІЗОЛЯЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ	261
7.1 Розрахунок гранично допустимої товщини стінки сталевго нафтопроводу.....	261
7.1.1 Оцінювання міцності сталевго нафтопроводу та допустимої глибини корозії сталі в тріщинах ізоляційного покриття.....	261
7.2 Розрахунок залишкового ресурсу сталевго нафтопроводу	265
7.3 Рекомендації та пропозиції щодо застосування заходів задля запобігання забрудненню довкілля внаслідок корозії металевих	

нафтопроводів.....	268
7.3.1 Оцінювання корозійного стану нафтопроводу.....	268
7.3.2 Отримання спеціальних даних для оцінювання рівня корозійного враження ділянки нафтопроводу.....	274
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 7	276
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	277
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	280
ДОДАТКИ	
Додаток А Список публікацій здобувача.....	309
Додаток Б Результати математичної обробки експериментальних даних...	315
Додаток В Математична обробка графічних матеріалів.....	317
Додаток Г Розрахунки щодо визначення струму гальванопари та глибини корозії ділянки сталевго нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття.	319
Додаток Д Визначення коефіцієнта варіації відносної втрати площі ділянки сталевго трубопровода.....	340
Додаток Е Приклад розрахунку допустимої глибини корозійних уражень ділянки нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття.....	342
Додаток Ж Розрахунок залишкового ресурсу ділянки магістрального нафтопроводу.....	346
Додаток К Акти впровадження.....	347

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДМСФН – диметилсульфонатфосфіату натрію

НДМФК – натрієва соль диметилфосфінової кислоти

НОЕДМФК – нітрилооксиетилендиметилфосфонової кислоти

ОЕДФК – оксиетилидендифосфонова кислота

НТМФК – нітрлотриметифосфонова кислота

ДМФК – диметилфосфінова кислота

K_2 – глибинний показник швидкості корозії, мм/рік

$K_{ваг}$ – ваговий показник швидкості корозії, г/м²год

i – струмова швидкість електрохімічної корозії, А/см²

I – струм електрохімічної корозії, А

D – питома вага металу, г/см³

J – коефіцієнт гальмування корозії, %

Z – ступінь захисту від корозії, %

SE – стабілізаційний ефект, %

PE – протинакипний ефект, %

ΔJ – зниження жорсткості, мг-екв/дм³

E_a, E_k – потенціали відповідно анодної та катодної ділянок, мВ

γ – питома електропровідність електроліту;

L – коефіцієнт, що залежить від питомої електропровідності електроліту та коефіцієнту поляризації

t – тривалість часу, год

t_e – тривалість часу експлуатації нафтопроводу, рік

T – залишковий ресурс нафтопроводу, рік

Актуальність теми. Україна має розгалужену мережу сталевих нафтопроводів сумарною протяжністю майже 5000 км, які є об'єктами підвищеної небезпеки з точки зору сучасних екологічних вимог. У разі їх розгерметизації виникають екологічні ризики забруднення довкілля внаслідок витоку нафтопродуктів, можливих пожеж, вибухів тощо. Наприклад, значна екологічна катастрофа, пов'язана з витоком нафтопродуктів із розгерметизованого нафтопроводу внаслідок появи корозійних пошкоджень, трапилась у 1994р. в Республіці Комі, Росія, при цьому втрата нафтопродуктів склала до 580 тис. барелів, а площа забрудненої ґрунтової поверхні складала до 115 га. Одним із негативних чинників, які підвищують екологічні ризики виникнення надзвичайних ситуацій пов'язаних із забрудненням ґрунтів, водойм, атмосферного повітря, є зовнішні та внутрішні корозійні процеси сталевих нафтопроводів. Загальними питаннями забезпечення безпеки експлуатації, у тому числі екологічної безпеки сталевих нафтопроводів, займалися такі вчені як Андрейків О.Є., Герасименко Ю.С., Грабовський Р.С., Дмитрах І.М., Ждек А.Я., Іваницький Я.Л., Клименко А.В., Крижанівський Є.І., Лобанов Л.М., Никифорчин Г.М., Побережний Л.Я., Скальський В.Р., Федірко В.М. та інші, проте в їх роботах недостатню увагу було приділено саме запобіганню ризиків забруднення довкілля внаслідок внутрішніх та зовнішніх корозійних процесів сталевих нафтопроводів. Розуміння закономірностей таких процесів та їх урахування є науковим підґрунтям для визначення залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів, а також розроблення заходів щодо запобігання підвищенню ризиків забруднення довкілля під час їх експлуатації. Розвиток наукових основ забезпечення екологічної безпеки діючих сталевих нафтопроводів, які враховують особливості та закономірності процесів їх електрохімічної корозії, є актуальною проблемою, вирішення якої створює передумови зменшення ризиків забруднення довкілля під час експлуатації зазначених об'єктів.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами і темами.

Дисертаційну роботу виконано відповідно до «Основних засад (стратегії) державної екологічної політики України на період до 2020 року» затверджених

Законом України від 21.12.2010 р. №2818-VI, у рамках проведення науково-дослідної роботи в Полтавському національному технічному університеті імені Юрія Кондратюка за темою: «Ефективні конструктивно-технологічні рішення об'єктів транспортування та зберігання нафти і нафтопродуктів у складних інженерно-геологічних умовах» (державний реєстраційний номер 0117U003086), в якій здобувач була виконавцем.

Ідея роботи полягає у запобіганні забрудненню довкілля нафтопродуктами, продуктами їх згоряння або вибуху внаслідок процесів внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів шляхом застосування розроблених екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії та осадковідкладень, а також запропонованої методики оцінювання залишкового ресурсу їх експлуатації.

Мета і завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є створення наукових основ запобігання забрудненню довкілля, які враховують особливості та закономірності процесів внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів.

Для досягнення визначеної мети поставлено до вирішення наступні **завдання досліджень:**

- провести аналіз сучасного стану науково-технічних досягнень з питань шкідливого впливу на довкілля внаслідок аварійних витоків, згоряння або вибухів нафтопродуктів на сталевих нафтопроводах і прилеглих до них територіях та виявити шляхи його запобігання;
- розробити методологію та обґрунтувати методи проведення дисертаційних досліджень;
- провести теоретичні розрахунки ймовірностей випадків забруднення довкілля внаслідок розгерметизації сталевих нафтопроводів, у тому числі із урахуванням зовнішніх та внутрішніх корозійних процесів;
- провести теоретичні дослідження з виявлення впливу агресивних розчинів ґрунтового середовища на ділянки пошкоджень ізоляційних покриттів сталевих нафтопроводів на протікання їх зовнішніх корозійних процесів та побудувати карти ґрунтів за показниками їх корозійної активності на прикладі Полтавської області;

- провести теоретичні та експериментальні дослідження з виявлення впливу ступеня мінералізованості підтоварної води нафти на протікання внутрішніх корозійних процесів сталевих нафтопроводів;
- теоретично обґрунтувати хімічний склад, розробити способи синтезу екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії металів і осадковідкладень на внутрішніх поверхнях сталевих нафтопроводів;
- провести експериментальні дослідження з виявлення впливу типу інгібіторів на швидкість протікання внутрішніх корозійних процесів нафтопроводів та осадковідкладень, а також ефективності їх застосування;
- змодельювати процеси електрохімічної корозії сталевих труб у тріщинах ізоляційного покриття за впливу агресивних електролітичних розчинів та розрахувати швидкість електрохімічної корозії модельної ділянки нафтопроводу;
- розробити математичну модель корозії поверхні нафтопроводу за умов кисневої деполяризації діючого нафтопроводу;
- розробити розрахункові методики оцінювання глибини корозії сталевих нафтопроводів в тріщинах ізоляційного покриття та визначення залишкового ресурсу екологічно безпечної експлуатації сталевих нафтопроводів з урахуванням зазначених корозійних процесів;
- перевірити адекватність запропонованої розрахункової методики оцінювання глибини корозійних уражень сталевих нафтопроводів в тріщинах ізоляційного покриття з результатами експериментальних досліджень;
- розробити рекомендації та пропозиції щодо застосування запобіжних заходів задля унеможливлення забруднення довкілля внаслідок корозійних процесів сталевих нафтопроводів

Об'єкт дослідження – процеси внутрішньої та зовнішньої корозії діючих сталевих нафтопроводів як потенційні джерела забруднення довкілля внаслідок витоку нафтопродуктів, продуктів їх згоряння або вибуху.

Предмет дослідження – вплив чинників на процеси внутрішньої та зовнішньої корозії діючих сталевих нафтопроводів як потенційного джерела забруднення довкілля внаслідок витоку нафтопродуктів, продуктів їх згоряння або вибуху.

Методи досліджень. Для вирішення поставлених завдань у роботі використовувались сучасні методи наукових досліджень: аналіз – для узагальнення сучасних науково-технічних досягнень щодо запобігання забрудненню довкілля внаслідок корозійних процесів сталевих нафтопроводів та методів його захисту від корозійних пошкоджень; дисперсійний та кореляційно-регресійний аналіз – для встановлення закономірностей впливу розмірів пошкодження ізоляційного покриття на швидкість корозії; індикаційні методи – для оцінки корозійної активності ґрунтів території Полтавської області; математичне моделювання – при розробленні математичної залежності розрахунку глибини корозії стінки сталевого нафтопроводу при сталому та періодичному перебуванні агресивної рідини в тріщині ізоляційного покриття; гравіметричний метод оцінки швидкості корозії металів; при синтезі інгібіторів корозії та осадковідкладень – хімічні та фізико-хімічні та методи ЯМР спектроскопії для ідентифікації отриманих інгібіторів.

Наукова новизна одержаних результатів:

уперше:

- оцінено ймовірність виникнення випадків забруднення довкілля внаслідок протікання зовнішніх і внутрішніх корозійних процесів з розгерметизацією сталевих нафтопроводів, витокami нафтопродуктів, продуктами їх згоряння або вибухів, яка для нафтопроводів України становить 1 подію за 10 місяців протягом року;
- науково обґрунтовано та визначено хімічний склад і схему безвідходного процесу синтезу екологічно прийнятних інгібіторів корозії металів АС-1 та АС-2 з умістом рослинної олії відповідно 932 г та 950 г, поліетиленполіамінів (відповідно діетилентриаміну 270 г та етилендіаміну 240г) та 500 см³ октанолу, а також інгібіторів осадковідкладень з умістом диметилфосфінової кислоти, диметилсульфонатфосфіату натрію, нітрилооксиетилендиметилфосфонової кислоти, які переважають відомі за економічними показниками щонайменше у 1,2 рази;
- із застосуванням математичної моделі електрохімічної корозії сталі нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття розроблено розрахункову методику визначення глибини корозії сталевого нафтопроводу при роботі макрогальванічної корозійної

пари за впливу агресивного електролітичного розчину, а також методику розрахунку залишкового ресурсу його екологічно безпечної експлуатації, що дозволило прогнозувати розвиток корозійних процесів на сталевому нафтопроводі, планувати необхідні заходи щодо запобігання забрудненню довкілля;

удосконалено:

- неруйнівні методи контролю параметрів електрохімічної корозії сталевих нафтопроводів за наявності тріщин в ізоляційних покриттях в частині застосування запропонованої конструкції мідно-сульфатного електроду порівняння в експериментально-розрахунковій методиці оцінювання глибини корозії стінки нафтопроводу, що створило передумови прийняття обґрунтованих управлінських рішень, спрямованих на запобігання забрудненню довкілля внаслідок аварійних ситуацій на сталевих нафтопроводах та прилеглих до них територій;

набуло подальшого розвитку:

- використання математичного моделювання роботи макрогальванічної пари на сталевій ділянці під час локальної електрохімічної корозії сталевих труб в тріщинах ізоляційного покриття за умов впливу агресивних електролітичних розчинів, яке було покладено в основу запропонованої методики визначення залишкового ресурсу екологічно безпечної експлуатації сталевих нафтопроводів.

Практичне значення одержаних результатів роботи:

Розроблено способи синтезу екологічно та економічно прийнятних інгібіторів осадковідкладень на внутрішніх поверхнях нафтопроводів на основі диметилсульфонатфосфінату натрію, а також нітрилоксиетилендиметилфосфінової кислоти, виготовлено їх дослідні зразки.

Розроблено способи синтезу екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії металів з умістом рослинної олії, поліетиленполіамінів та октанола, виготовлено їх дослідні зразки.

Розроблено методику визначення залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів ґрунтується на вихідних даних, отриманих неруйнівним методом на діючих нафтопроводах, яка дає можливість:

- а) оцінити несучу здатність нафтопроводів, що працюють за умов агресивного середовища із тріщинами в ізоляційних покриттях, що дозволяє зменшити екологічні ризики через недопущення аварійних розливів нафти;
- б) раціонально спланувати ремонтні роботи, прогнозувати реальні строки роботи конструкції, переглянути режим експлуатації та запобігти забрудненню довкілля.

Спосіб прогнозування розвитку корозії трубопроводів з часом контакту металевих труб з агресивним електролітом неруйнівним способом впроваджено у ТОВ «Праймгаз» (акт впровадження від 11.03.2019 р.).

Результати роботи використані при виконанні робіт з держбюджетної тематики: «Ефективні конструктивно-технологічні рішення об'єктів транспортування та зберігання нафти і нафтопродуктів у складних інженерно-геологічних умовах». Номер державної реєстрації: 0117U003086._Номер облікової картки заключного звіту: 99/17_(акт впровадження від 5.02.2019р.).

Результати роботи пройшли апробацію та впроваджені Науково-технічним центром Полтавського відділення Інженерної Академії України (акт впровадження від 5.03.2019р.)

Окрім того результати дисертаційного дослідження використані Полтавським національним технічним університетом імені Юрія Кондратюка в процесі викладання дисциплін «Техноекологія» для студентів спеціальностей 101 «Екологія», 183 «Технології захисту навколишнього середовища» (акт впровадження від 20.02.2019р.) та «Математичне моделювання якості навколишнього середовища» для студентів спеціальностей 101 «Екологія», 183 «Технології захисту навколишнього середовища» (акт впровадження від 20.02.2019р.).

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій дисертаційної роботи забезпечуються відповідністю поставлених задач обраній методології та методикам досліджень; обґрунтованим вибором припущень і обмежень; теоретичною послідовністю та коректністю розвинутих моделей. Обґрунтованість основних результатів дослідження підтверджується публікаціями у наукометричних, вітчизняних та закордонних фахових виданнях, а

також представленням їх на конференціях різного рівня. Репрезентативність дослідження забезпечувалась відтворюваністю результатів експериментів, застосуванням методів математичної статистики для обробки результатів, репрезентативною вибіркою експериментальних зразків, а також шляхом порівняння теоретичних положень з результатами експериментальних досліджень.

Особистий внесок автора полягає в аналізі стану проблеми, формуванні та розробленні ідеї та теми дисертації, проведенні теоретичного обґрунтування напрямків досліджень, виконанні безпосередньо досліджень при оцінці впливу розмірів пошкоджень ізоляційного покриття на залишковий ресурс нафтопроводу, розробленні наукових положень визначення залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів за умов корозійних впливів зовнішнього агресивного середовища. Основні результати теоретичних та експериментальних досліджень, представлених у дисертаційній роботі, наведено у наукових працях, поданих у списку публікацій в авторефераті [1 – 41].

Особисто автором у роботах, опублікованих за співавторства було:

- проведений аналіз геоекологічних проблем експлуатації нафтопроводів та корозійної агресивності середовищ експлуатації нафтопроводів Полтавської області, та визначено райони області з найбільш корозійно-агресивними ґрунтами [1, 2, 26, 27–31, 38];
- розглянуто та досліджено електрохімічні характеристики зовнішнього середовища та фактори, що впливають на екологічну безпеку нафтопроводів [35];
- розроблено фізичну та математичну моделі електрохімічної корозії сталі нафтопроводу на ділянках з порушеною ізоляцією при дії електролітичних розчинів та проведено теоретичне дослідження математичної моделі локальної електрохімічної корозії [21 – 23];
- розроблено методику визначення залишкової товщини стінки сталевих нафтопроводів та його залишкового ресурсу [24, 25, 35, 40, 41];
- проведено оцінювання техногенно-екологічної безпеки нафтопроводів [17, 37];
- виконано оцінювання корозійної активності мінералізованих пластових вод нафтових родовищ. Створено нові методи синтезу інгібіторів осадко відкладень та

корозії із доступних реагентів. Досліджено ефективність інгібіторів корозії та осадко відкладень, показано, що вони, наряду з іншими фосфонатами є ефективними інгібіторами корозії металів у прісних водах. Їх ефективність зростає в присутності іонів цинку [16 – 18, 32, 39].

Апробація результатів дисертації. Основні положення, наукові результати теоретичних та експериментальних досліджень за напрямком дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових, науково-практичних конференціях та семінарах різних рівнів, а саме: наукові конференції Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка (м. Полтава, 2011-2017 р.р.) II Міжнародна наукова конференція студентів та молодих вчених «Екологія. Довкілля. Молодь» (м. Полтава, 2011 р.), V Всеукраїнський науково-практичний форум установ НАН України (м. Полтава, 2012 р.), III Міжнародна наукова конференція студентів, магістрантів, аспірантів та молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (м. Харків, 2013 р.), Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми екологічної безпеки» (Кременчук, 2014 р.), Міжнародна наукова конференція студентів та молодих вчених «Екологія. Довкілля. Молодь» (Полтава, 2015 р.), 4-ий міжнародний конгрес: «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2016 р.), 77 Міжнародна науково - практична конференція «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту» (м. Дніпро, 2017 р.), 5-ий міжнародний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2018 р.), I Міжнародна азербайджансько-українська конференція «Building innovations – 2018», (Баку, 24-26.05.18.), I Міжнародна науково-практична конференція «Technology, Engineering and Science – 2018», (Лондон, 24-25.10.2018р.), XX Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство». Київ: НТУУ «КПІ імені І. Сікорського», (Київ, 23-24.05. 2019), I Міжнародна науково-практична конференція “Vin smart eco” КВНЗ –Вінницька академія неперервної освіти (Вінниця: 20-22.05. 2019), II Міжнародна українсько-азербайджанська конференція «Bulding Innovations - 2019», (Полтава, 23-24 травня

2019р.); VII Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю, (Вінниця 25-27.09.19.); XIII Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження», Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова, (Миколаїв, 20-22 вересня 2019 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи було опубліковано 41 наукових праць з яких: 3 монографії – за співавторства, 21 стаття, зокрема 21 стаття – у наукових фахових виданнях з переліку МОН України, 5 статей – у виданнях, що індексуються наукометричними базами даних, серед яких 2 статті індексуються у Scopus, 2 статті у періодичних наукових виданнях інших держав, 1 патент України на корисну модель та 17 матеріалів доповідей у збірниках праць конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Матеріали дисертації викладено на 353 сторінках друкованого тексту. Список використаних джерел містить 291 найменування. Дисертаційна робота включає 8 додатків, розміщених на 46 сторінках.

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ З ПИТАНЬ ОЦІНКИ ТА ПОДОВЖЕННЯ ЗАЛИШКОВОГО РЕСУРСУ СТАЛЕВИХ НАФТОПРОВОДІВ

1.1 Загальна характеристика та аналіз технічного стану сталевих нафтопроводів

Система нафтопроводів України створена для транспортування нафти власного видобутку на нафтопереробні заводи України, а також для транзиту нафти до країн Центральної та Східної Європи. Єдиним національним оператором нафтопровідної системи є ПАТ «Укртранснафта», до складу якої входять три філії: магістральні нафтопроводи «Дружба», Придніпровські магістральні нафтопроводи, Південні магістральні нафтопроводи.

Розвиток трубопровідного транспортування нафти і нафтопродуктів в Україні пов'язаний з поступом нафтовидобувної та нафтопереробної промисловості, а також із можливостями експортувати нафту і нафтопродукти через територію країни.

Перший в Україні нафтопровід побудовано у 1886 році. Він сполучав родовище Слобода Рунгурська із залізничною станцією Печеніжин, звідки нафту перевозили залізничним транспортом. Згодом було споруджено аналогічні нафтопроводи невеликої протяжності від нафтових родовищ до залізничних станцій.

Перший сучасний нафтопровід від родовища до нафтопереробного заводу був збудований у 1962 році для транспортування нафти з Долинського нафтового родовища до Дрогобицького нафтопереробного заводу. Його протяжність була 58 км.

Перший магістральний нафтопровід – першу нитку магістрального нафтопроводу «Дружба» на ділянці Мозир – Броди – Ужгород уведено в експлуатацію поетапно упродовж 1962-1963 років. На території України його протяжність сягала 684 км [1].

Система магістральних нафтопроводів України (рис. 1.1) на сьогодні налічує 4767 км нафтопроводів (в однопіткєвому обчисленні), в тому числі 1 946 км (або

41%) в режимі безпечного утримання, та має пропускну здатність у 114 млн т нафти на рік на вході та 56 млн т/рік – на виході. Пропускна здатність реверсивного нафтопроводу Одеса-Броди складає 14,5 млн т/рік. Система нафтопровідного транспорту налічує 18 нафтопроводів діаметром до 1220 мм, 51 нафтоперекачувальну станцію та низку резервуарних парків. Річна пропускна спроможність системи становить: на вході 114 млн т, на виході – 56,3 млн т в країни Західної, Центральної та Східної Європи, а також на південь Росії.



Рис 1.1 Схема основних магістральних нафтопроводів та нафтопереробних заводів України

Технічна характеристика системи магістральних нафтопроводів України: кількість магістральних нафтопроводів 18 шт., кількість областей, територіями яких проходять нафтопроводи – 19 шт., довжина нафтопроводів в одну нитку – 4569,4 км

Технічні характеристики лінійної частини магістральних нафтопроводів наведені в таблиця 1.1

Таблиця 1.1 – Характеристика лінійної частини магістральних нафтопроводів
(у межах України)

Назва нафтопроводів	Рік введення в експлуатацію	Діаметр, мм	Протяжність (в 1 нитку), км
Мічурінськ-Кременчук	1974	720	355,0
Гнідинці- Глинсько-Розбишівська (2нитки)	1966/1972	377	128,6
Глинсько- Розбишівська-Кременчук	1966	530	148,3
М. Павлівка –Глинсько-. Розбишівська	1967	377	73,7
Самара-Лисичанськ	1977	1220	164,7
Лисичанськ- Тихорецьк (2 нитки)	1975/1989	720	413,8
«НПС Лисичанськ»- Писичанський НПЗ I, II нитки км 0,7	1975	720	14,0
Лисичанськ-Кременчук	1978	1220/1020	421,3
Кременчук-Херсон	1972	720/1020	393,6
Снігурівка-Одеса	1977	720/1020	249,7
Мозир-Броди I-ша та II-га черга	1963/1974	720	727,3
Броди-Держжкордон I-ша та II-га черга	1962	530/720	650,0
Відвід на Угорщину	1972	720	21,9
Одеса-Броди	2002	1020	673,7
Долина-Дрогобич	1962	273	58,7
Жулин-Дрогобич	1999	530	43,1
Орів-Дрогобич	1973	219	23,8
Борислав-Дрогобич	1983	168	8,1
Усього			4569,4

Динаміка обсягів транзиту територією України та поставок на українські НПЗ останнім часом має тенденцію до зниження. Згідно даних Національного звіту ШВГ головною причиною суттєвого зниження обсягів постачання нафти всередині стала зупинка ряду вітчизняних НПЗ у попередні роки, що була зумовлена високою конкуренцією з боку білоруських та російських НПЗ.

Середній строк експлуатації магістральних нафтопроводів становить більше 28 років, а перші побудовані нафтопроводи працюють 44 роки. За час експлуатації

частина магістральних нафтопроводів і технологічного обладнання вичерпала свій ресурс, фізично і морально застаріла і потребує модернізації. При проектуванні магістральних нафтопроводів виходили з амортизаційного терміну служби 33 роки .

Структуру нафтопроводів України за тривалістю експлуатації наведено на рисунку 1.2.

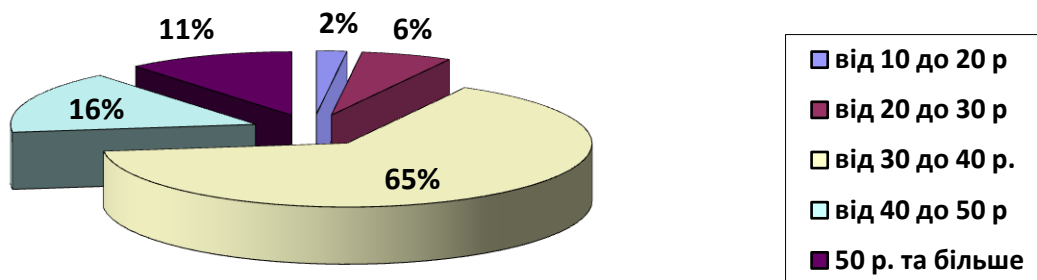


Рисунок – 1.2 Структура нафтопроводів України за тривалістю експлуатації

Обладнання об'єктів нафтогазового комплексу експлуатується декілька десятків років в умовах агресивного середовища без оновлення. Аналіз документів з інвентаризації об'єктів нафтогазового комплексу свідчить, що більшість нафтопроводів відпрацювали понад 70% свого ресурсу [2 – 3].

Таким чином, сучасний стан нафтогазової галузі України характеризується такими особливостями:

- понад 70% обладнання відпрацювало нормативний термін експлуатації або близьке до повного вичерпання технічного ресурсу;
- більшість обладнання працює в складних умовах (високі тиски, температури, агресивні корозійні робочі середовища, значні статичні та динамічні навантаження);
- зростаючі вимоги як до екологічної безпеки, так і ризики виникнення екологічних катастроф;
- знаходження усього обладнання під наглядом Держнаглядохоронпраці України.

Через недостатнє фінансування, у тому числі нафтогазового комплексу, особливо гостро стоїть проблема повного технічного, а не нормативного використання ресурсу обладнання [4].

1.2 Аналіз причин відмов трубопровідного транспорту вуглеводневої сировини

Нафтопроводи експлуатуються в складному корозійно-агресивному середовищі – ґрунті, умови якого характеризуються неоднорідністю і визначаються різноманітними чинниками. При цьому на трубопровід діють не лише ґрунтові умови, а й чинники навколишнього середовища: атмосферне повітря, механічне навантаження тощо.

Пошкодження магістральних нафтопроводів викликаються дією двох груп чинників. Перша група пов'язана зі зниженням несучої здатності трубопроводу, друга – зі збільшенням навантажень і впливів. Зниження несучої здатності трубопроводу відбувається через наявність дефектів в стінці труб і старіння металу. Фактори другої групи з'являються при експлуатації діючого нафтопроводу (тиск, вплив різниці температур сировини, що перекачується, і навколо трубного середовища ґрунту, тиск шару ґрунту над трубою, різні статичні і рухомі навантаження, деформація земної поверхні на підроблюваних територіях, сейсмічні дії).

Більшість аварій на нафтопроводах стаються внаслідок зношування труб, через внутрішню і через зовнішню корозію. Аналіз причин відмов нафтопроводів [5 – 13] показав, що більше 80% всіх відмов відбулися через корозію металу труб. До того ж зросла загальна кількість відмов, що пов'язано з крадіжками рідкого палива (вандалізм) та загальною зношеністю нафто газотранспортної системи країни.

Проаналізовано основні причини відмов тривало експлуатованих трубопроводів в [14], серед яких виділено декілька: електрохімічна корозія металу труб в анодній зоні й у місцях пошкодження ізоляційного покриття трубопроводу; незадовільна якість зварювальних робіт, вплив зовнішніх сил, що викликають додаткові напруження в тілі труби, особливо в місцях стикових з'єднань, механічні

пошкодження підземних трубопроводів під час проведення земляних робіт. Окрім зазначених причин, вчені підкреслюють суттєвий вплив складних умов експлуатації трубопроводів. Практика експлуатації трубопроводів у складних умовах виявила недостатню надійність трубопроводів, прокладених в умовах боліт, заболоченої й обводненої місцевості. Ґрунти в такій місцевості характеризуються структурною нестійкістю, значним стисненням і малою заземлюючою здатністю. Ділянки трубопроводу в непроєктному положенні відносяться до потенційно небезпечних ділянок. Аналіз їх технічного стану повинен носити комплексний характер. До типових видів ділянок магістральних трубопроводів у непроєктному положенні відносять: – ділянки трубопроводу, з порушеним ґрунтом засипання й оголенням поверхні труби; – ділянки трубопроводу, які впливли на поверхню; – випучування ділянок трубопроводу (випучування і абочні викиди); – просілі ділянки трубопроводу (просадки); – ділянки трубопроводу, які провисають. Зазначені вище ділянки відносяться до потенційно небезпечних у відношенні протікання корозійних процесів.

До 1990 р. частка аварій трубопроводів Росії через корозійне розтріскування під напругою і пов'язаних з цим втрат газу не перевищувала 10 % від усіх аварій. З 1996 по 2000 рр. Кількість таких аварій подвоїлась, а втрати від них досягли 50 % від загального збитку. Причому стрес-корозійне руйнування металу труб відбувалося тільки на газопроводах великого діаметра з терміном експлуатації від 7 до 24 років [15].

Дані [16] щодо Європейських газопроводів (EGIG) за період з 1970 по 2010 рр. свідчать, що механічні пошкодження є причиною руйнувань у 48,4 % випадків, а дефекти труб і брак у будівельно-монтажних роботах становлять 18 %, зовнішня корозія є основною причиною руйнувань у 16 % випадків. Таким чином, головною причиною аварій на європейських газопроводах є зовнішні впливи, тоді як у Росії – корозія. Нафтотранспортна система України за терміном експлуатації близька російській. Протягом 2002-2009 років на магістральних газопроводах України відбулося 414 випадків аварійних ситуацій, зокрема 5 аварій і 409 відмов.

За статистичними даними Державної служби України з надзвичайних ситуацій за період 2005 – 2015 рр. зафіксовано 443 аварійних ситуацій на трубопроводному транспорті, з яких 34 аварії (на нафтопроводі – 13) і 409 відмов [17 – 18].

За даними інформаційно – аналітичної довідки про виникнення надзвичайних ситуацій в Україні у 2018 році аналіз розподілу надзвичайних ситуацій у 2005-2018 роках за видами проявів показує, що питома вага надзвичайних ситуацій унаслідок аварій на транспорті, пожеж і вибухів складає значну частину – 44 % (рис. 1.3).

Надзвичайні ситуації, що стаються на магістральних нафто- газопроводах, входять до 44 %, оскільки підприємства і об'єкти нафтогазового комплексу є одними з тих, що мають найбільш високий рівень пожежо- і вибухонебезпеки.

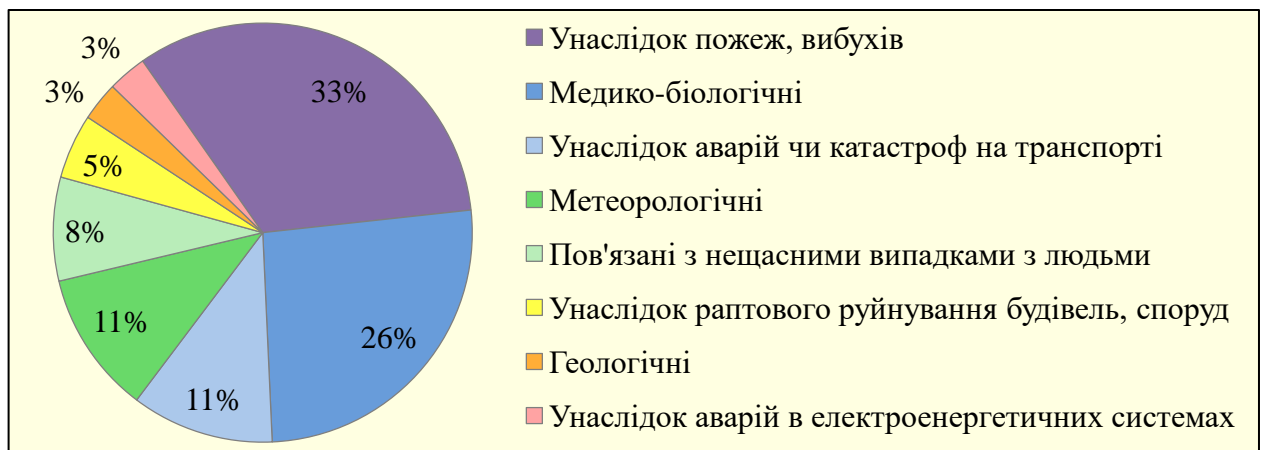


Рисунок – 1.3 Надзвичайні ситуації за видами прояву

Значна кількість виявлених витоків нафти і газу на зовнішніх нафто-газопроводах сталися через їх корозійні пошкодження, при цьому з них майже 22% – на підземних. Кількість відмов трубопроводів через корозію зростає (рис. 1.4) .

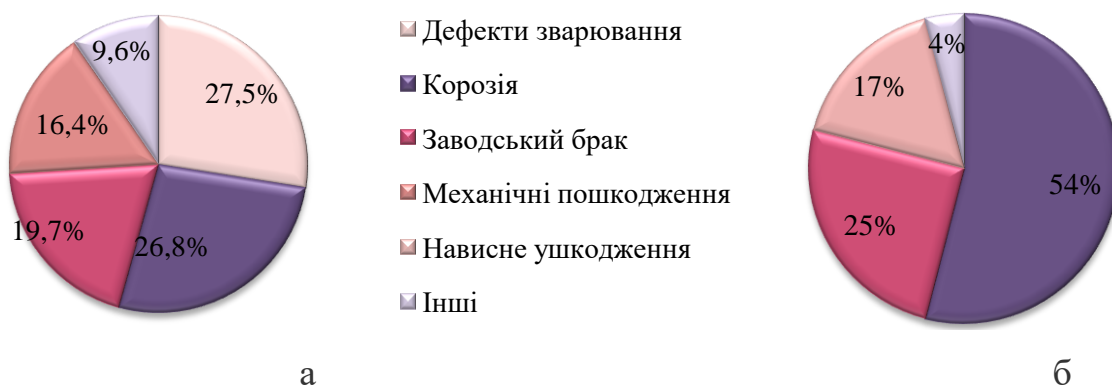


Рисунок – 1.4 Розподіл відмов нафто- газопроводів за причинами виникнення у 1965-1990 рр. (а) і у 2002-2008 рр. (б)

Таким чином, серйозною причиною виходу трубопроводів з ладу є корозія. На частку корозійних процесів припадає до 50% відсотків усіх повідомлень про аварії, які призводять до загибелі людей або завдають серйозної шкоди майну. Старіння трубопроводу також називають серед основних причин аварій.

Корозійні ушкодження трубопроводів це руйнування металевих поверхонь під дією хімічного або електрохімічного впливу навколишнього середовища. Підземні нафтопроводи можуть піддаватися корозії під впливом ґрунту, блукаючих струмів та змінного струму електрифікованого транспорту [5, 19 – 21].

Більшість факторів, які найчастіше ставали причинами аварій, неможливо передбачити при проектуванні трубопроводу.

Отже, аналіз причин відмов нафтопроводів показав, що більшість аварій на них стаються внаслідок корозії металу труб, тобто через зменшення товщини стінки трубопроводу. Це різко підвищує екологічний ризик подальшої експлуатації таких конструкцій і актуалізує проблему оцінки їхнього залишкового ресурсу.

1.3 Аналіз аварійних подій, внаслідок розгерметизації сталевих нафтопроводів та їх вплив на довкілля

Згідно з повідомленням на сайті «Транснефти», розлив стався вдень 10 квітня на відстані 5 км від села Маянга в Балаковском районі Саратовської області, приблизно в 1 км від найближчої водної акваторії - річки Великий Иргиз. «Можливість потрапляння нафти в річку відсутня. Вихід нафти була локалізована », за попередніми оцінками, обсяг виходу нафти склав менше 1,9 куб. м.

У січні 2018 року на магістральному нафтопроводі Куйбишев - Тихорецьк сталася інша аварія - прорив нафтопроводу на 413-му кілометрі, біля села Червоноармійське в Саратовській області. Тоді з нафтопроводу вилилося 900 кубометрів нафти на відстані 1,5 км, сталося її загоряння і пожежа перекинулася на житлові будинки в цьому селі. [22],(рис.1.5)



Рисунок – 1.5 Прорив трубопроводу в Альберті, Канада, 2001

У пресі регулярно з'являються повідомлення про витік нафти в результаті зіткнення танкерів, вибухів на нафтовій платформі або розривах трубопроводів. Нафта виливається на ґрунту і в води. «Зелені» говорять про загрозу світової екології, нафтові компанії підраховують збитки від нафти, що розлилася, а консалтингові фірми призводять невтішну статистику. Наприклад, британська компанія TINA Consultants, що займається запобіганням витоків нафти з нафтопромислів, нафтопереробних підприємств і трубопроводів, підрахувала, що за період з 1995 по 2005 рік з кожного мільйона тонн видобутої або збереженої нафти близько 3 тонн потрапляло у водне середовище. Щорічно кількість аварійних витоків нафти все збільшується. Росія – одна из главных нефтедобывающих держав, и она же – лидер по масштабу «нефтепотерь».

Росія втрачає 3,5–4,5% нафтової сировини при видобутку і транспортуванні. Така статистика НП «Центр екології ПЕК». А за даними РБК, при рівні видобутку в 510 млн тонн на рік втрати становлять 18–23 млн тонн. Відповідно, «витікає» від 14,2 до 17,2 млрд доларів. Більша кількість нафти виливається при її транспортуванні по трубопроводах в результаті їх зношеності або механічних пошкоджень.

У світі ж найбільші катастрофи трапляються в результаті морських аварій. Так, щорічно в воду потрапляє близько 1,5 млн кубометрів нафти і нафтопродуктів,

гинуть птахи, риби, а іноді і люди. Такі катастрофи важко усувати. Преса, уряди і міжнародні організації приділяють їм більше уваги. Однак сьогодні поговоримо про найбільших за останні 20 років прориви нафтопроводів та їх наслідки. Адже, здавалося б, не настільки значні, вони завдають не менше згубний удар по екології і економіці нафтовидобувних країн.

Велика екологічна катастрофа, пов'язана з аварією на нафтопроводі АТ «Комінефті», сталася в серпні 1994 р. в Усинском районі Республіки Комі. В результаті появи на трубопроводі маленьких дірочок, так званих свищів, стався масовий витік нафти. За різними даними, втрата склала від 102 000 до 576 000 барелів сирої нафти. Точних даних про площі забрудненої поверхні немає, але цифри коливаються від 69 до 115 га. Ця катастрофа виявилася найбільшою за останні 20 років не тільки на території Комі, а й в масштабах всієї країни.

В серпні 1994 р. сталася аварія (рис. 1.6) на нафтопроводі Возей – головні споруди АО «Комінафта» Усинський район Республіки Комі.



Рисунок – 1.6 Ликвідація наслідків прорива трубопроводу в Республіке Коми

У доповіді, опублікованій на сайті Міністерства розвитку промисловості і транспорту Республіки Коми, серед причин проривів трубопроводів на півночі республіки названі «коррозійний знос комунікацій, а також складна інженерно-геологічна обстановка, обумовлена поширенням багаторічних мерзлих порід».

Так, аварійний нафтопровід, по якому нафта транспортувалася від групи родовищ в Ненецькому автономному окрузі і в Усинском районі Республіки Коми до Головних

споруд АТ «Комінефті», пролягав по трасі з многомерзлими ґрунтами, термокарстовими явищами, зсувами по берегах річок. Все це вкрай негативні чинники, які часто призводять до розривів трубопроводів. Знос трубопроводу також зіграв не останню роль. Введений в експлуатацію в 1975 р, він використовувався без будь-якого ремонту майже 15 років. В результаті проведених досліджень з'ясувалося, що без захисту від корозії трубопровід міг зруйнуватися ще до 1990р. Відповідні заходи дійсно були прийняті, але виявилися недостатньо ефективні: ще до аварії в 1994р. на цьому трубопроводі було зафіксовано 32 аварійних випадку.

Керівництву «Комінефті» досить довго вдавалося приховувати сталася катастрофу. Про витік великої кількості нафти стало відомо тільки через місяць після аварії. Подія схвилювало не тільки жителів республіки, а й світову громадськість. Вилив нафти через річки Колва і Уса в річку Печора, а потім в Баренцове море і Північний Льодовитий океан могло вплинути на екологію країн Північної Європи, Канади та США.

Наслідки торкнулися безпосередньо жителів Усинського району, що опинилися в радіусі забруднення. А саме 63,5 тисячі осіб, які проживають в 8 населених пунктах на території витоку нафти. Деякі з цих поселень спеціалізувалися на тваринництві і фермерському господарстві. Погіршення середовища перебування риб і птахів, сильне забруднення ґрунту і води, різке підвищення падежу худоби - все це наслідки аварії, які негативно позначилися на рибальстві і сільському господарстві. У цих районах також підвищилася захворюваність серед дорослих і дітей.

Грандіозні збитки від розливу зазнала і «Комінефті». За забруднення навколишнього середовища компанії довелося виплатити Міністерству природи Республіки Комі 62,2 мільярда рублів і більше 311 мільярдів рублів Департаменту охорони навколишнього середовища і природних ресурсів Республіки Комі за забруднення водного середовища регіону. Крім цього, «Комінефті» виявилася повинні 124 млн доларів міжнародним фінансовим структурам, котра надала кредит на усунення наслідків аварії.

У 1998р. аварія відбулась на підводному трубопроводі компанії ExxonMobil Нігерія (рис. 1.7).



Рисунок – 1.7 Головні споруди підводного трубопроводу в дельті Нігера

З відкриттям нафти в Нігерії в 1956 році країна постійно страждає від негативних наслідків вибухів і витоку нафти. Згідно зі російською статистикою, за 20 років (1976-1996) відбулося 4647 аварійних випадків, в навколишнє середовище вилилося в цілому 2 369 470 барелів нафти.

Найбільшою аварією в історії Нігерії став прорив на нафтопроводі компанії Mobil в 1998 році. Компанія Mobil почала видобуток нафти в нігерійському штаті Аква-Ібом близько 30 років тому. За нафтопроводами, які з'єднують 14 бурових платформ на прибережному шельфі, нафта доставляють до нафтового терміналу в Ква-Бо. Через те, що трубопроводи були схильні до сильної корозії, там і раніше траплялися прориви і розливи нафти.

Нафтопроводи пролягають по території вкрай бідних поселень, і місцеві жителі часто роблять надрізи в трубопроводах, бажаючи пожитися «безкоштовної» нафтою. Крадіжка нафтопродуктів процвітає в Нігерії: внаслідок таких випадків за останні кілька років загинуло сотні людей.

В результаті аварії в Атлантичний океан потрапило 14 тисяч тонн нафти. Вода покрилася чорної нафтовою плівкою на 200 км уздовж берегів штату Аква-Ібом. Шкоди було завдано морській фауні цього регіону, забруднені десятки квадратних кілометрів сільськогосподарських земель. З метою ліквідації катастрофи

ExxonMobil довелося залучити літаки, вертольоти, кораблі і фахівців з Великобританії і США.

Місцеві жителі, які страждають від злиднів, безробіття та екологічної обстановки, виступили проти Mobil з протестної акцією, вимагаючи робочих місць для молоді регіону. Керівництво компанії відповіло відмовою, пояснивши його неосвіченістю населення. Тим часом прориви нафтопроводів забирають сотні життів. Під час вибуху 1998 року загинули понад тисячу нігерійців.

У січні 2000р. аварія на трубопроводі компанії Petrobras у Ріо-де-Жанейро (рис. 1.8), Бразилії призвела до значних екологічних збитків.



Рисунок – 1.8 берег бухти Гуанабара після витокунафти

21 січня 2000 року в бухті Гуанабара на березі Ріо-де-Жанейро розірвався трубопровід бразильської державної нафтової компанії Petrobras. У воду вилилося близько 8 177 барелів нафти. Екологічна катастрофа настільки велика, що фахівці прирівняли її масштаби до наслідків війни в Перській затоці (тоді в ході військових дій іракські війська скинули в води затоки 8 млн барелів нафти). Міністр екології Андре Корреа зазначив, що це найбільша для країни екологічна катастрофа за останні 25 років.

Причиною катастрофи став розрив прокладеного по дну моря нафтопроводу. За однією з версій, аварія трапилася на ділянці підвідного переходу з розмитим дном, що призвело до деформації труби.

Аварія в бухті Гуанабара сильно вдарила по бюджету компанії Petrobras. Подія увійшло до рейтингу найбільших штрафів за екологічні злочини, підготовлений інформаційним агентством ТАСС. Petrobras визнала свою провину за те, що трапилося і виплатила штраф понад \$ 25 млн.

Проте шкода екологічній обстановці вже було завдано. Фахівці визнали, що на відновлення навколишнього середовища після подібної катастрофи необхідно майже чверть століття. В результаті витoku нафти для кількох міст виникла серйозна загроза отруєння питної води. Пляжі близько Ріо-де-Жанейро виявилися закриті через сильне забруднення. Загибло більше птахів і риб, що завдало значної шкоди рибному промислу і економіці регіону.

Компанія Petrobras взагалі не дуже любить бухту Гуанабара. Це вже другий розлив нафти, допущений однієї і тієї ж компанією в одному і тому ж місці. У 1997 році Petrobras вилив в бухту близько 12 000 барелів нафтопродуктів.

У січні, лютому 2010р. аварія сталася на нафтопроводі Східний Сибір – Тихий Океан компанії «Транснефть» (рис. 1.9). Ленск, Якутія і Сковородінський район, Приамурський край.



Рисунок – 1.9 Виток нафти на місці аварії

Нафтопровід Східний Сибір - Тихий океан був введений в експлуатацію в грудні 2009 року, а вже через 2 місяці на ділянці, що проходить в 30 км від міста Ленська, сталася перша витік нафти. На території Ленського району було оголошено

надзвичайний стан. А незабаром після ліквідації наслідків даної аварії, в лютому того ж року, стався прорив нафтопроводу в Приамурському краї (рис. 1.10).



Рисунок – 1.10 Амбар на месте аварии 22 января

У Ленському районі Республіки Саха 196 осіб, які брали участь в ліквідації аварії, очистили 20 000 кв м забрудненої території. Що стосується аварії в Приамурському краї, з пошкодженої ділянки витекло 20 300 барелів чистої нафти. Екології Приамур'я вже завдано шкоди. Але більше турбує інше. Нафтопровід пролягає в безпосередній близькості від міст і селищ, і в разі більшої аварії можуть загинути і постраждати тисячі людей. Вчених-екологів також хвилює ділянку нафтопроводу, який пролягає поблизу озера Байкал. Деякі фахівці стверджують, що в разі аварії в Байкал може потрапити кілька тонн нафти. І це буде вже справжня катастрофа.

У грудні 2014р. сталася аварія на нафтопроводі Ашкелон – Ейлат, Ізраїль (1.11).



Рис. 1.11 Аварійний витік нафти на нафтопроводі Ашкелон – Ейлат, Ізраїль

Одна з найважчих аварій 2014 року сталась 5 грудня на нафтопроводі Ашкелон - Ейлат на півдні Ізраїлю. З розірваної труби в пустелю Арава вилилося 21 900 барелів нафти. Екологи відзначили, що це найбільша аварія за всю історію Ізраїлю. Розслідування показало, що витік нафти стала наслідком необережності при проведенні ремонтних робіт, під час яких і був пошкоджений трубопровід. Економічні збитки держави через прорив нафтопроводу склав \$ 7,6 млн.

В результаті аварії сильно постраждали природоохоронні зони, що знаходяться в області забруднення. Наприклад, заповідник Еврона, де живуть олені і ростуть рідкісні види рослин. Проведені виміри показали, що в повітрі на території заповідника міститься підвищений вміст токсичної речовини бензолу. Крім того, через отруєння отруйними парами було госпіталізовано більше 80 осіб, які опинилися на місці події. На думку вчених, будуть потрібні роки, щоб відновити навколишнє середовище забрудненого району. Однак, можливо, що повністю очистити територію не вдасться. Одна з останніх великих аварій на трубопроводі стався в жовтні 2011р. на Федорівському родовищі в районі Сургута. Тоді фонтан нафти висотою більше 10 м бив дві доби. Аварійним бригадам довелося відкачати більше 40 куб. м нафти, що розлилася. При цьому в окружному управлінні Росприроднагляду збиток від цієї аварії оцінили в 7 млн руб. [23].

Найбільшою світовою катастрофою на сьогоднішній день визнана аварія на нафтовій платформі Deepwater Horizon, що сталася 20 квітня 2010. в 80 км від узбережжя штату Луїзіана в Мексиканській затоці на родовищі компанії BP. Під час вибуху і пожежі на платформі загинули 11 і постраждали 17 осіб. За 152 дні боротьби з наслідками аварії в Мексиканську затоку вилилося близько 5 млн бар. нафти, нафтова пляма досягла 75 тис. кв. км, що відбулося в Мексиканській затоці, на російський погляд, здається чисто американської проблемою. Однак те, що сталося зачіпає не тільки США, вважає головний редактор науково-популярного і освітнього журналу "Екологія і життя" Олександр Самсонов. Якби ситуацію не вдалося взяти під контроль, то масштаби наслідків могли б бути катастрофічними якщо не для всього світу, то принаймні для Атлантичного океану точно [23].

За даними керівника енергетичної програми Greenpeace, при попаданні в ґрунт лише 1 кубометра нафти потенційно можлива площа забруднення поверхневого шару ґрунтових вод може скласти більше 5 тис. кв. м. Але, на жаль, систематичних даних про забруднення підземних вод небагато. Є дані, що свідчать, зокрема, що в підземних водах Среднеобського нафтогазоносною провінції (Західний Сибір) в концентраціях, що перевищують допустимі, виявлені нафту і нафтопродукти, феноли та інші поллютанти, характерні для нафтовидобувного виробництва. Проведені дослідження виявили, що у жителів, які змушені контактувати з нафтопродуктами, викинутими в навколишнє середовище, спостерігається різке зростання захворюваності. В основному це інфекційні хвороби, "прилипають" до людей через ослаблення імунітету, хвороби органів дихання та нервової системи.

Найбільш уразливими є питна вода і продукти харчування, що забруднюються вуглеводнями ще на стадії виробництва – прямий наслідок важкого стану ґрунтово-ґрунтових підземних вод в регіонах нафтовидобутку. Як відзначають експерти, найбільш несприятливий район – Нижневартовский, кількість випадків в ньому тільки онкологічних захворювань в 2–3 рази вище, ніж у всій решті Росії! Розливи нафти на воді призводять до загибелі риби, а також морських тварин, включаючи китів і дельфінів. Нафта є смертельною не тільки для риб та інших морських мешканців, а й для птахів, що гніздяться у воді. Відомий факт: для того щоб відмити тільки одну птицю, покриту нафтовою плівкою, потрібні дві людини, 45 хвилин часу і 1,1 тис. л чистої води, як підраховали свого часу екологи з Greenpeace. [23].

Отже, розгерметизація сталевих нафтопроводів призводить до глобальних негативних екологічних наслідків, які полягають у забрудненні довкілля нафтопродуктами, продуктами їх згоряння або вибуху внаслідок процесів внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів.

Загальну схему негативного впливу на екологічний стан навколишнього природного середовища зображено на рисунку 1.12.

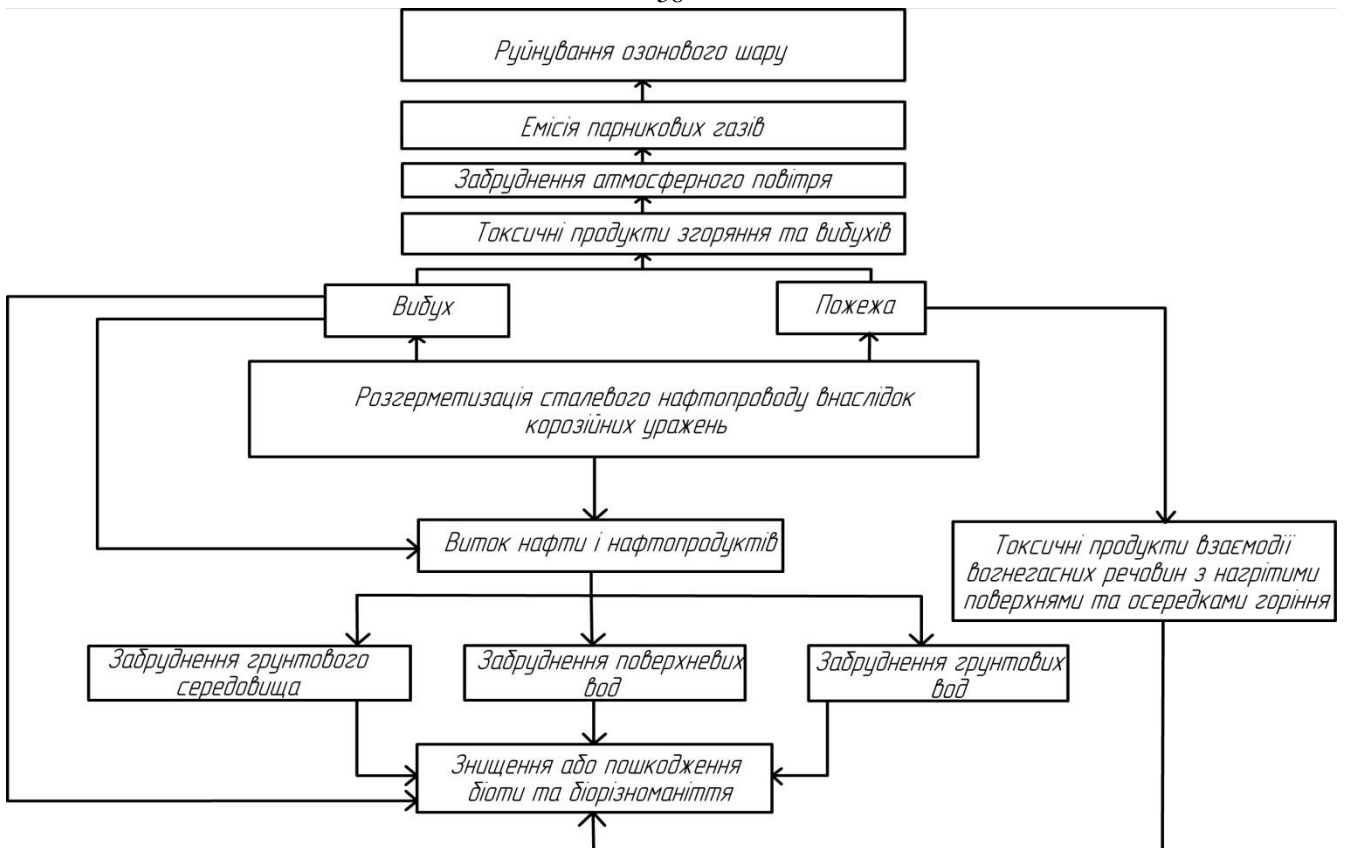


Рисунок 1.12 – Схематичне зображення негативного впливу на довкілля наслідків витоків нафти і нафтопродуктів через розгерметизацію нафтопроводів

1.4 Вивчення проблеми корозії сталевих нафтопроводів

Корозія сталевих підземних труб являє собою явище, основною причиною якого є реакції електрохімічного окислення металів від їх постійної взаємодії з вологою. У результаті таких реакцій, склад металу змінюється на іонному рівні, покривається іржею, розпадається і просто зникає з поверхні.

На процес окислення впливає характер продукту, який тече по підземному трубопроводу, властивості зовнішніх середовищ, в яких він розташований.

При дослідженні питання корозії підземних нафтопроводів необхідно враховувати явища внутрішньої та зовнішньої корозії.

1.4.1 Труби і сталі для магістральних нафтопроводів

Залишковий ресурс, надійність роботи нафтопроводів, екологічна безпека їх функціонування залежит від якості вкладених у магістралі труб [24].

З врахуванням умови експлуатації магістральних трубопроводів конструктивні, технологічні та економічні вимоги, конструкційні матеріали для магістральних трубопроводів повинні мати достатню міцність, пластичність, чинити опір крихкому руйнуванню, дії різних агресивних середовищ, не втрачати властивості при негативних температурах і мати невисоку вартість [25].

На початку 50-х років розвитку системи магістральних нафтопроводів для виготовлення труб застосовували гарячекатані сталі, властивості міцності яких базувалися на дуже високому вмісті вуглецю, марганцю або хрому в сплаві. За закордонним стандартам це були марки невисокої категорії (X-42, X-46) як по міцності так і за значеннями ударної в'язкості. Значним недоліком таких сталей була схильність до крихкого руйнування [5].

У середині 60-х років для нафтопроводів діаметром до 1020 мм створені низьколеговані кремній марганцеві сталі.

Надійність роботи нафтопроводів діаметром понад 1420 мм була забезпечена використанням низьколегованих малоperlітних сталей. Створена на такій основі сталь класу X70 знайшла широке використання у 80-ті роки. При використанні такого класу сталі тиск можливо було підняти до 8,4 Мпа. За такою технологією виготовляє труби українська промисловість [5].

Вимоги до трубних сталей та труб нафтогазового сортаменту в Україні викладені в наступних нормативних документах:

- СніП 2.05.06-85 «Магістральні трубопроводи» [26];
- ВБН В.2.3.-00013741-09:2009 «Магістральні трубопроводи. Будівництво. Лінійна частина. Очищення порожнини та випробування» [27];
- технічні умови на виготовлення та поставку труб.

Сьогодні трубна промисловість Росії і України має істотний потенціал. Ще в СРСР Україна забезпечувала трубами великого діаметру 100% будівництва магістральних трубопроводів. За прогнозами експертів виробництво труб в світі до 2050 р. складе 170 млн. тонн, з яких 60% буде приходиться на такі країни як Росія, Бразилія, Індія, Китай.

Для будівництва магістральних трубопроводів застосовується цілий арсенал сталевих труб: безшовні, електрозварні прямошовні, спіральшовні та інших спеціальних конструкцій. Ці труби виготовляються з спокійних і напівспокійних вуглецевих і низьколегованих сталей діаметром до 500 мм включно, з спокійних і низьколегованих сталей діаметром до 1 020 мм і низьколегованих сталей термічного або термомеханічного зміцнення діаметром до 1 420 мм [28].

Магістральні трубопроводи прокладаються в різних природно-кліматичних і ґрунтово-ґрунтових умовах. Укладений в ґрунт трубопровід піддається ґрунтової корозії, а проходить над землею – атмосферної. Обидва види корозії протікають по електрохімічному принципу, тобто з утворенням на поверхні труби анодних і катодних зон. Між ними протікає електричний струм, в результаті чого в анодних зонах метал труб руйнується.

Для забезпечення довговічності і безаварійності роботи трубопроводів вони повинні бути захищені від корозії ефективним і надійним протикорозійним захистом.

Для захисту трубопроводів від корозії застосовуються пасивні і активні засоби і методи. Як пасивні засоби використовуються ізоляційні покриття, такі як: бітумно-гумові або бітумно-полімерні; з полімерних стрічок; поліетиленові, наносяться в заводських умовах; епоксидні; лакофарбові.

Для того, щоб захисні покриття ефективно виконували свої функції, вони повинні відповідати таким основним вимогам: мати високі діелектричні властивості; бути водонепроникними, механічно міцними, еластичними і термостійкими.

Конструкція покриттів повинна допускати можливість механізації їх нанесення на трубопровід, використовувані матеріали повинні бути недорогими, недефіцитними і довговічними.

Залежно від використовуваних матеріалів розрізняють покриття на основі бітумних матеріалів, полімерних липких стрічок, епоксидних полімерів та ін.

Але ізоляційні покриття на основі бітумних мастик доцільно застосовувати при температурі продукту, що транспортується, не більше 40 ° С.

Широке застосування для захисту трубопроводів від корозії знайшли полімерні стрічкові покриття, що виготовляються з поліетилену, полівінілхлориду та інших полімерів. Недоліками стрічкових покриттів є низька біостійкість, невисока ударна міцність покриття [28].

Технічним прогресом слід вважати впровадження в трубопровідне будівництво труб із заводською ізоляцією і нових ізоляційних матеріалів. Для зовнішньої ізоляції трубопроводів в заводських умовах найбільш часто застосовуються такі покриття: заводське епоксидне покриття; заводське поліетиленове покриття; заводське поліпропіленове покриття; заводське комбіноване стрічкополіетиленове покриття.

1.4.2 Вплив параметрів системи «металл-ізоляція-грунт» на швидкість корозійних процесів зовнішньої поверхні сталевих нафтопроводів

Для надійної та екологічно безпечної експлуатації підземних трубопроводів, крім якісного стану захисного ізоляційного покриття, необхідно враховувати корозійну активність ґрунтів, у яких вони прокладені. На процеси корозії металоконструкцій у підземному середовищі впливає ряд екологічних факторів, а саме: хімічна природа ґрунтів, їх вологість, питомий опір та ін.

Дослідження корозійних властивостей ґрунтів в умовах експлуатації нафтотранспортної системи регіонального та державного рівнів є особливо доречним, оскільки мережа нафтопроводів є розгалуженою, а ґрунти, в яких вони пролягають, є надзвичайно різноманітними за своїм типом, механічним складом й іншими властивостями. До того ж, узагальнених праць з цього питання, не існує, а їх наявність в комплексі з іншими дослідженнями дасть змогу визначити потенційно небезпечні ділянки місцевості і нафтопроводів, дозволить попередити виникнення аварійних ситуацій та негативних впливів на довкілля шляхом вчасного вжиття необхідних заходів.

Корозія виникає внаслідок електрохімічних або хімічних процесів, що відбуваються на площі зіткнення сталі нафтопроводу з електролітом ґрунту.

Швидкість руйнувань нафтопроводів залежить від корозійних умов, в яких вони знаходяться. Корозійні умови, в свою чергу, визначаються корозійністю ґрунту і особливостями цих споруд.

Однією з найбільш важливих особливостей нафтопроводів з точки зору корозії є їх велика протяжність, вони проходять через ґрунти найрізноманітнішого складу і структури, вологості та аерації. Все це створює можливість виникнення значних різниць потенціалів між окремими частинами підземних трас. Суттєвим для розвитку корозії виявляється і те, що підземні лінії прокладаються на глибині, де завжди зберігається така вологість, яка забезпечує протікання корозійних процесів. До того ж, на цій глибині температура зазвичай не знижується нижче 0°C і це також сприяє корозії.

Утворенню наскрізних проіржавлень сприяє і наявність на нафтопроводах значного внутрішнього тиску.

Запроектовані й виготовлені відповідно до вимог нормативних документів трубопроводи повинні бути стійкими до дії середовища. Але дефекти та ураження сприяють початку і розвитку корозійних процесів на трубопроводі.

Тривала експлуатація нафтопроводів, спричинює різні види їх пошкоджень [29 – 64], забоїни в металі труби, різноманітні тріщини, пошкодження у зварних швах та біля зварних швів. Вище вказані пошкодження при подальшій експлуатації трубопроводів знижують їх надійність. Такі пошкодження при контакті з зовнішніми технологічними середовищами спричиняють корозійні, механічні та корозійно-механічні процеси, що призводять до руйнування труб [65 – 67] .

Виділяють 5 груп основних причин, які призводять до створення екологічно небезпечної ситуації. Перша група основних причин, які призводять до виникнення аварій та інших інцидентів, пов'язана з порушенням технологічних регламентів під час проведення робіт у період будівництва чи ремонту об'єктів трубопроводів. До другої групи причин аварійних ситуацій, які порушують умови безпеки транспортування та безпосередньо транспортованого продукту, відносяться корозійні та стрес-корозійні дефекти, які виникли внаслідок як внутрішньої, так і зовнішньої корозії. До третьої групи факторів відносяться дефекти обладнання та

матеріалу, пов'язані із заводським браком та порушенням режиму експлуатації. Четверта група пов'язана з порушенням вимог експлуатації та помилковими діями обслуговуючого персоналу, зумовленими недостатньою його підготовкою чи недобросовісним ставленням до ряду виконуваних робіт. До п'ятої групи аварійних ситуацій відносяться аварії, які виникають під дією природних чинників, – стихійних лих, різних геодинамічних чинників тощо [68].

Чинники впливу на експлуатаційну надійність та залишковий ресурс нафтопроводу наведений на рис. 1.13.

Часто причиною корозії є порушення однорідності ізоляційних покриттів. Практично ізоляційні покриття не забезпечують повного захисту підземного нафтопроводу, що пояснюється дефектами у самому покритті, через що на ділянках трубопроводу з порушеною ізоляцією і на ділянках, де ізоляція не порушена, встановлюється електрохімічний контакт.

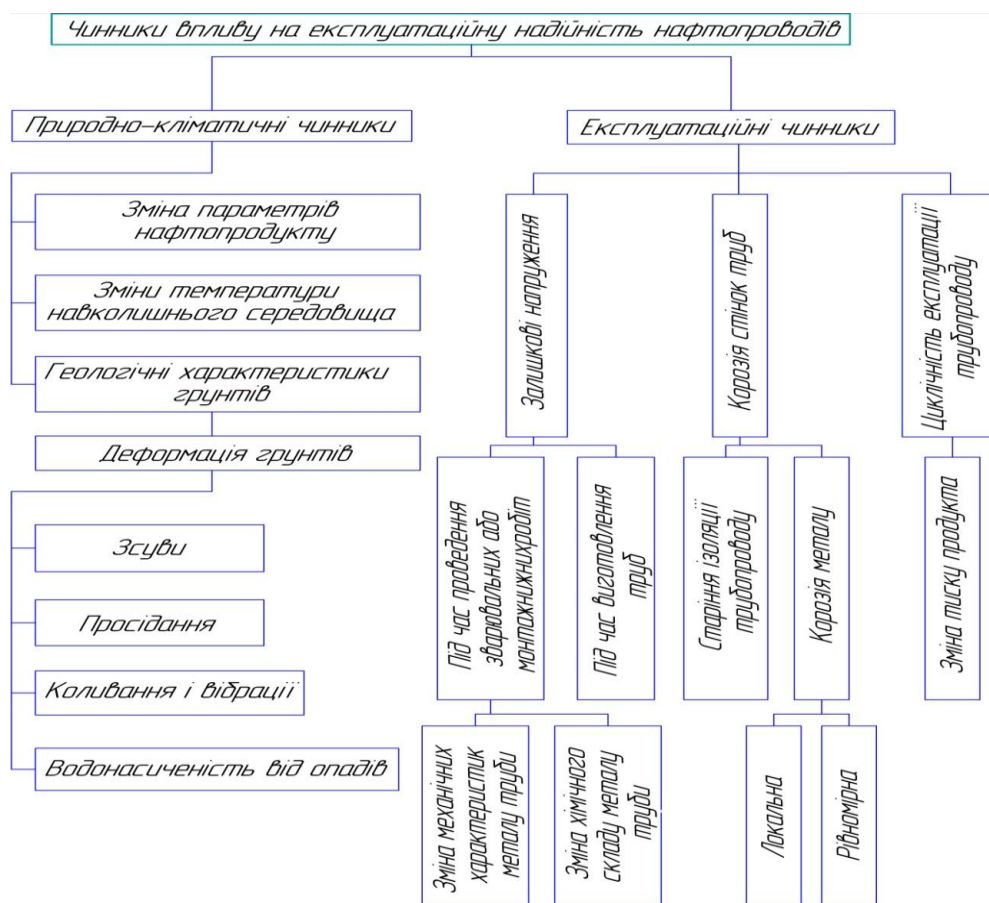
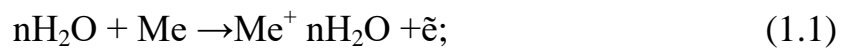


Рисунок –1.13 Чинники впливу на екологічно безпечну експлуатацію сталевих нафтопроводів

Відомо, що в більшості випадків корозія металів в електролітичному середовищі – процес електрохімічний і для його здійснення необхідні наступні умови:

1. Наявність на поверхні металу різниці потенціалів, тобто електрохімічна неоднорідність;
2. Наявність плівки електроліту для електролітичного зв'язку ділянок поверхні металу з різними потенціалами;
3. Активний стан металу на анодних ділянках поверхні, де йде розчинення металу по реакції



4. Надходження деполаризатора, наприклад кисню, до катодних ділянок поверхні для асиміляції надлишкових електронів:



Причиною попадання агресивного розчину в тріщину частіш за все є захоплення рідини тріщиною при достатній вологості ґрунту.

Фізико-механічна рідина має вирішальний вплив на протікання і кінетику корозії поверхні сталі.

Корозія ділянки трубопроводу в тріщині виникає внаслідок локальної депасивації сталі в результаті пониження ступеню лужності рідкої фази біля поверхні трубопроводу або накопичення активуючих іонів.

Електрохімічний стан поверхні трубопроводу на ділянках з тріщинами в покритті визначається неоднорідністю властивостей середовища, величиною напруження при розтягу, що призводить до утворення різниці електричних потенціалів між сталевим трубопроводом під ізоляційним покриттям і ділянкою трубопроводу в тріщині, тобто до виникнення корозійної макропарі. Спостерігається виразкова корозія поверхні трубопроводу в тріщині.

В загальному випадку електрорушійна сила утворюється із різниць потенціалів трьох елементарних гальванопар: диференціальної аерації; диференціальної лужності; диференціального напруження розтягу.

На рис. 1.14, *a* схематично показано фрагмент трубопровідного елемента, що ілюструє механізм утворення корозійних макропар в конструкціях з тріщиною в ізоляційному покритті.

Епюра розподілу ділянок по ступеню доступу до них кисню повітря зображена на рис. 1.14, *б*, по лужності – 1.14, *в*, диференціального напруження розтягу – 1.14,

г. Розподіл потенціалів трьох елементарних макропар показані на епюрах рис. 1.14, *д, е, ж*. Відповідно до основних законів електрохімічної корозії металів ділянки сталевих трубопроводу, до яких менше надходить кисню, набувають більш від'ємного потенціалу і у випадку сприятливих умов для роботи гальванопар можуть стати анодами (1.14, *д*).

В тріщині, де надходження вуглекислоти і обмін вологою полегшені, рН електроліту нижче і, як наслідок, в місцях з пониженим рН потенціал приймає більш від'ємне значення (1.14, *е*).

Відомо якщо, потенціал сталі в електроліті зі збільшенням напруження розтягу зсувається в від'ємний бік (особливо при досягненні напруження плинності), то епюра розподілу потенціалів приймає вид, показаний на рис. (1.14, *ж*). На рис. (1.14, *з*) показана узагальнена епюра розподілу потенціалів на ділянці з тріщиною при умові роботи усіх трьох макропар.

Слід відмітити, що є різні варіанти взаємодії указаних макропар, що значною мірою залежить від умов роботи конструкції та етапів розвитку процесу корозії.

Відстань від аноду (тріщина) до межі катодної зони може бути до 1м. Збільшення відстані між анодами (тріщинами) інтенсифікує роботу макрокорозійних елементів за рахунок збільшення катодної площі на один анод.

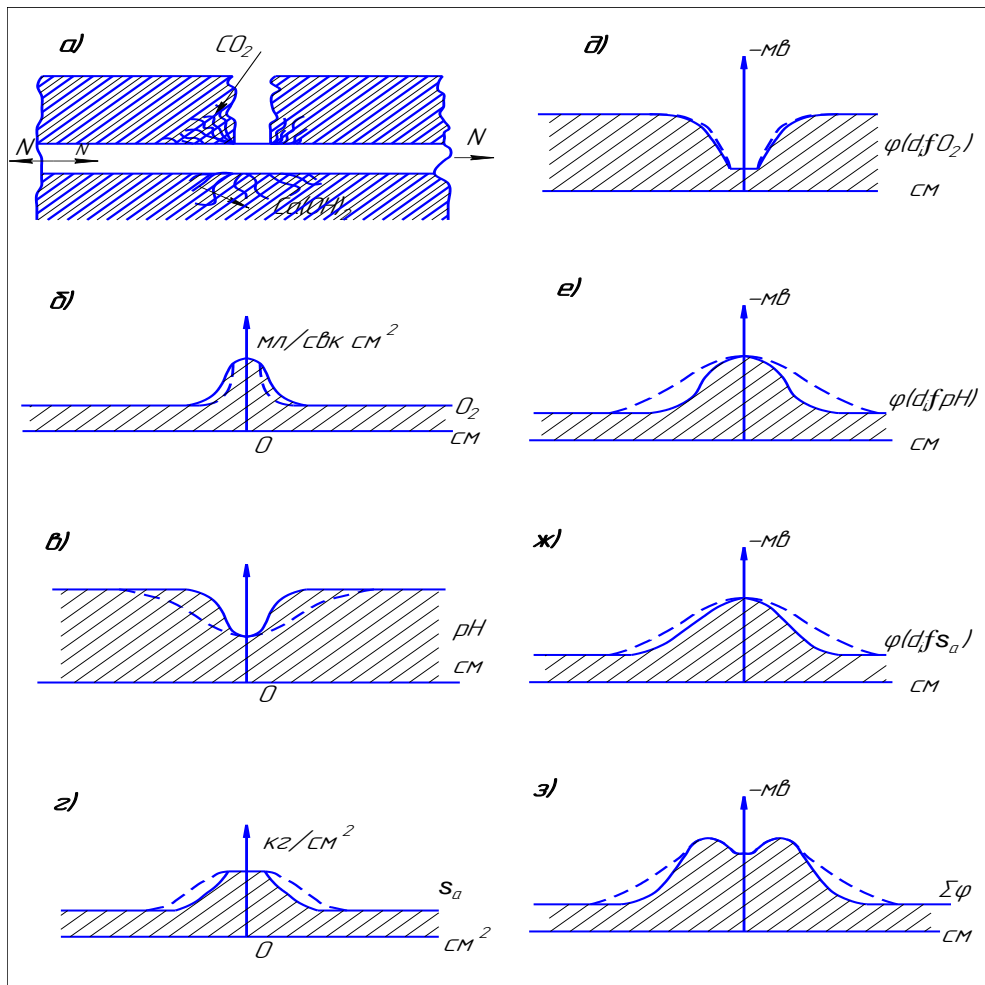


Рисунок – 1.14 Схема механізму утворення корозійних макропар на ділянці із тріщиною в ізоляційному покритті

На підземному трубопроводі за рахунок неоднорідності металу труби та гетерогенності ґрунту (як за фізичними властивостями, так і за хімічним складом) виникають ділянки з різними електродними потенціалами, що обумовлює утворення гальванічних корозійних елементів (рис. 1.15а, б).

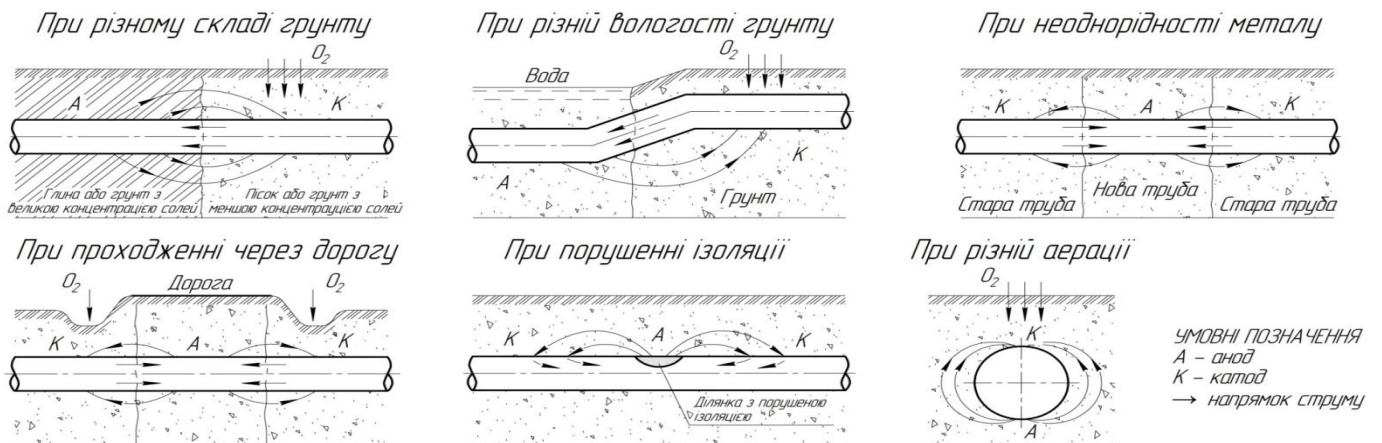


Рисунок – 1.15а Приклади виникнення макрогальванопар

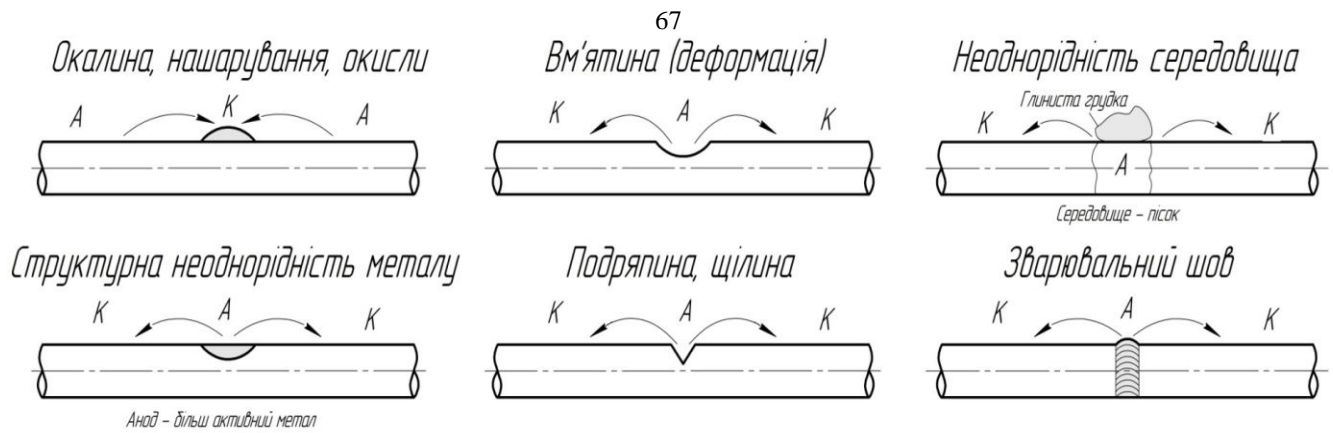


Рисунок –1.15б Причини виникнення макрогальванопар

Неоднорідність ґрунту обумовлює відповідний вплив на процес корозії, але конкретні залежності між характеристиками ґрунту і швидкістю корозії є відносними, оскільки на ґрунтову корозію діє багато факторів одночасно.

Ґрунт, як дуже агресивне середовище, в якому відбувається процес корозії, характеризується різноманітними взаємозв'язаними та динамічними параметрами. Їх складний взаємозв'язок призводить до того, що той чи інший параметр при різному поєднанні може впливати не тільки з різною інтенсивністю, але й змінювати свій напрямок впливу, тобто в одному випадку може прискорювати, а в іншому – гальмувати корозійний процес. Швидкість корозії в залежності від багатьох факторів постійно змінюється, що зумовлює постійну необхідність визначення корозійної активності ґрунтів. Оскільки хімічні і фізичні аналізи ґрунтів є достатньо трудомісткими, економічно і технічно не вигідними, існує та розробляються багато методів визначення корозійності ґрунтів, які у більшості випадків засновуються на питомому опорі ґрунту [69].

1.4.3 Дослідження процесів осадко відкладень та корозії сталевих нафтопроводів

Окрім корозії зовнішньої поверхні трубопроводу піддаються інтенсивній внутрішній корозії, швидкість якої часто багаторазово перевищує швидкість корозії їх зовнішньої поверхні і залежить від концентрації і складу мінеральних солей, що містяться в пластовій воді, яка видобувається і транспортується в суміші з нафтою

до установок підготовки нафти. За кількісними показниками (кількість і розміри дефектів) внутрішня поверхня трубопроводу кородує в 3,0-3,5 рази інтенсивніше, ніж зовнішня [70].

Внутрішня корозія стінок трубопроводу, виявляється переважно у вигляді виразок і канавок, в даний час вивчена недостатньо, тому що для її вивчення необхідні одночасні знання в багатьох областях науки.

На багатьох нафтопроводах має помітний розвиток внутрішня корозія, що також пришвидшує утворення наскрізних проіржавлень. Максимальною корозійною агресивністю володіє сировинна нафта, що містить корозійно-активні компоненти. Її корозійна агресивність залежить від наявності двоокису вуглецю, сірководню, мінералізованої води, робочого і парціального тисків, температури тощо. Також значний вплив на корозійну активність продуктів транспортування має і режим потоку.

Нафту можна вважати корозійно неактивною, проте деякі її компоненти інтенсифікують корозію та корозійно-механічне руйнування, коли переходять у водну фазу, яка збирається в нижній частині трубопроводу та конденсується на його внутрішній поверхні.

Ці середовища можуть також слугувати джерелом наводнювання сталі в об'ємі стінки і тоді її стан зазнаватиме експлуатаційних змін вже через сумісну дію робочих напружень і водню [71].

Внутрішня корозія відбувається в результаті контакту нафти, що містить вуглекислий газ і сірководень, з пластовою водою, в складі якої є значна кількість розчинених солей, що сприяють протіканню корозії і збільшення її швидкості. Корозія може з'явитися в тому випадку, коли вода змочує стінки трубопроводу, а швидкість корозії багато в чому залежить від кислотності води (рН), концентрації розчинних солей і мінералів, а також ряду умов експлуатації. Так трубопроводи, в яких води знаходиться в процентному співвідношенні більше ніж 30%, обов'язково піддаються корозії у багатьох місцях, і якщо швидкість течії багатофазної системи по трубопроводу мала, то останній можна розглядати в якості довгого сепаратора. Тоді відповідно до методики Уикса і Фрейзера швидкість, при якій складова потоку

– водна фаза – втягується в рух, зазвичай знаходиться в межах 0,01-0,91 м/с. Відокремлена від нафти в процесі транспортування по трубопроводу мінералізована вода містить агресивні гази (двоокис вуглецю CO_2 і сірководень H_2S), стикається зі стінками трубопроводів і викликає інтенсивну корозію. Встановлено, що більшість відмов трубопроводів через процес внутрішньої корозії мали місце в нафтопроводах з діаметрами 530, 820 мм, де швидкість потоку не перевищувала 0,8 м / с.

Зростання пропускної здатності нафтопроводу, пов'язане зі швидкістю перекачування, здатне зменшувати швидкість корозії через утворення на поверхні трубопроводу плівки з нафти, що запобігає контакту з водою (ефект природного інгібування). Але цей ефект із зростанням обводнення середовища значно знижується.

Корозійні руйнування нижньої частини колектора по одній з існуючих наукових гіпотез пов'язані з утриманням в трифазному потоці механічних домішок, які випадають на дно труби в процесі транспорту нафти і при русі викликають абразивний знос труби по нижній твірній, сприяючи тим самим зростанню інтенсивності корозії в даній області. Так як швидкість течії рідини, а, отже, і твердих частинок на висхідних ділянках колектора зазвичай значно нижче, ніж на тих, які сходять і горизонтальних, то можлива концентрація частинок і утворення відкладень в точках перегину.

Серед основних впливових факторів внутрішньої корозії нафтопроводів виділяють:

1. Температура та рН води. Виділено 3 зони:

1) $\text{pH} < 4,3$. Швидкість корозії надзвичайно швидко зростає зі зниженням рН.

2) $4,3 < \text{pH} < 9-10$. Швидкість корозії мало залежить від рН.

3) $9-10 < \text{pH} < 13$. Швидкість корозії зменшується з ростом рН і корозія практично припиняється при $\text{pH} = 13$. (сильно лужне середовище).

Підвищення температури прискорює анодні і катодні процеси, так як збільшує швидкість руху іонів, а, отже, і швидкість корозії.

2. Вміст кисню у воді

Як було зазначено вище, залізо труб піддається інтенсивній корозії в кислому середовищі при $\text{pH} < 4,3$ і практично не кородує при $\text{pH} > 4,3$, якщо у воді відсутній розчинений кисень. Якщо у воді є розчинений кисень, то корозія заліза буде йти і в кислому, і в лужному середовищі.

3. Парціальний тиск CO_2

Величезний вплив на руйнування металу труб корозією надає вільна вуглекислота, що міститься в пластових водах. Відомо, що при однаковому pH корозія у вуглекислотному середовищі протікає більш інтенсивно, ніж в розчинах сильних кислот.

4. Мінералізація води

Розчинені у воді солі є електролітами, тому збільшення їх концентрації до певної межі підвищить електропровідність середовища і, отже, прискорить процес корозії.

Зменшення швидкості корозії пов'язано з тим, що:

- 1) зменшується розчинність газів, CO_2 і O_2 , у воді;
- 2) зростає в'язкість води, а, отже, знижується дифузія та погіршується підведення кисню до поверхні труби.

5. Тиск

Підвищення тиску збільшує процес гідролізу солей і збільшує розчинність CO_2 .

6. Біокоррозія, корозія під дією мікроорганізмів.

Отже, корозійну агресивність води характеризують природа і кількість розчинених солей, pH , жорсткість води, зміст кислих газів.

Ступінь впливу цих факторів залежить від температури, тиску, структури потоку і кількісного співвідношення води і вуглеводнів в системі.

Термін служби трубопроводів в особливо важких умовах (наявність в продукції сірководню, вуглекислого газу, кисню, пластової води високої мінералізації) при відсутності спеціальних заходів щодо захисту їх від корозії обчислюється місяцями.

Різноманітність методів боротьби з внутрішньою корозією (застосування інгібіторів, внутрішні покриття і т.д.) не забезпечує належного захисту трубопроводів від канавкової корозії і вимагає пошуку нових технічних рішень,

спрямованих на забезпечення безпечної експлуатації трубопроводів, підвищення їх довговічності та подовження ресурсу [72].

1.5 Аналіз методів оцінки залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів

Конкретні задачі, що пов'язані із проблемою оцінки ресурсу сталевих нафтопроводів вирішувалися у ФМІ імені Г.В. Карпенка НАН України [73], Львівському НУ імені І. Франка [74 – 77], ІФНТУ нафти і газу [78 – 80], НТУ України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» [81, 82], Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України [83].

Окремі аспекти зазначеної проблеми розв'язувалися в працях вітчизняних наукових шкіл: Івано-Франківського НТУ нафти і газу (Крижанівський Є.І., Карпаш О.М., Шлапак Л.С., Ждек А.Я., В.Я. Грудз) [2,84 –90], ФМІ імені Г.В. Карпенка НАН України (Скальський В.Р., Дмитрах І.М., Федірко В.М.) [91 – 95], НУ «Львівська політехніка» (Бліхарський З.Я., Іваницький Я.Л.) [96 – 98], ПолтНТУ (Пічугін С.Ф., Пашинський В.А., Семко О.В., Зима О.Є.) [99 – 100].

Цьому питанню присвячено велику кількість праць вчених і спеціалістів російських університетів: ТюмДНГУ, РДУ нафти і газу ім. И.М. Губкіна, УфДТНУ; науково-дослідні та проектні інститути: «ІПТЕР», «ВНДІСТ», «Гіпротрубопровід», «Нафтогазпроект». Серед них найбільш значущі роботи Х.А. Азметова, А. Б. Айнбіндера, І Г. Абдулліна, Е.С. Васіна, Г.Г., Васільєва, А.Г, Гумерова, Р.С. Гумерова, К.М. Гумерова, Р.С. Зайнулліна. В.А.Іванова, С.Я. Кушніра, А.А. Коршака, Н.А. Махутова, В.Ф. Новосьолова, Б.П. Паршакова, А.Р. Ржаніціна, О.І. Стеклова, О.А. Степанова. В.А. Тімашів, А.А. Тарасенко, В.В. Харіоновського, В.Д. Черняєва, К.В. Черняєва [101 – 107].

Ряд закордонних вчених виконували свої дослідження із даної тематики. Це: Choi J. B. [108], Ma B, Shuai J, Liu DX, Xu K [109], He DS, Guo J, Zhang P [110], Wang X, Zhao DF [111], Lohade DM [112], Medeiros FN [113], В.Д. Макаренко [114], В.В. Болотин [115], А.І. Васильєв [116], Markov Chain [117], Anjinsen K. A [118], Beckmann Marwin M [119] Kifner S.F. Vieth P.H. [120] та інші.

Визначення залишкового ресурсу сталевих трубопроводів – це комплекс робіт, які починаються із оперативної функціональної діагностики, поточного розрахунку міцності і закінчуються розрахунками безпечної роботи конструкції від моменту її технічного діагностування, до переходу в граничний стан.

Для надійної безаварійної експлуатації підземних сталевих нафтопроводів необхідні періодичні діагностичні обстеження (оскільки з часом змінюються характеристики матеріалів і умови на трасах) та відповідне профілактичне обслуговування.

На сьогодні розроблена досить велика кількість інструктивної та методичної літератури, пов'язаної із обстеженням конструкцій, у т.ч. і сталевих нафтопроводів для оцінки їх технічного стану [121 – 133].

Пошкодження за подальшої експлуатації трубопроводів знижують їх надійність, а отже й залишковий ресурс конструкції. Такі пошкодження при контакті із зовнішніми технологічними середовищами спричиняють корозійні, механічні та корозійно-механічні процеси, що призводять до руйнування труб [134, 135].

Згідно [136] оцінювання поточного технічного стану трубопроводу з аналізом його міцності та довговічності включає наступні роботи: вивчення проектної та виконавчої документації; визначення відхилень від проектних рішень, що пов'язані з виконанням технологічних операцій при будівництві; вивчення діагностичної та експлуатаційної документації; визначення характеристик металу; визначення діючих навантажень, пошкоджень та механізмів пошкоджуваності; розрахунки довговічності із врахуванням пошкоджуючих факторів.

Одними із вихідних параметрів при визначенні технічного стану сталевих нафтопроводів є: геометричні розміри конструкції; стан захисного ізоляційного покриття; час та режим експлуатації конструкції; діюче середовище та режим його дії; діюче навантаження; ступінь корозійного пошкодження зовнішньої та внутрішньої поверхні трубопроводу.

Геометричні параметри конструкції встановлюються з технічної документації. У разі відсутності такої – виконуються обмірочні креслення зі всіма необхідними для перевірних розрахунків розмірами.

Із технічної документації можливо встановити також проектні характеристики матеріалів конструкції (клас сталі, проектні діаметр та товщину стінки трубопроводу та ін.)

Основними критеріями оцінки стану ізоляційного покриття є кількість, розмір та характер пошкоджень. Інтегральну оцінку стану покриття ділянки трубопроводу, покладеного в ґрунт, виконують методом катодної поляризації, яку здійснюють шляхом постановки дослідної катодної станції. Проводять вимірювання загального струму катодної установки та напруги “труба-земля” у ряді точок траси до і після включення станції. Величину перехідного опору за діючими методиками визначають шляхом числової обробки результатів вимірювань за прямими розрахунковими співвідношеннями чи номограмами. Якщо отримана внаслідок обстежень та обчислень сумарна оцінка перехідного опору “труба-земля” є нижча за нормативну, то треба визначити місця пошкоджень ізоляції. Після їх виявлення і ліквідації контроль величини перехідного опору на даній ділянці трубопроводу рекомендується повторити.

При обстеженні та послідуєчій оцінці залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів, що експлуатуються в умовах агресивної дії, виникають проблеми правильної оцінки ступеню корозії зовнішньої поверхні конструкції. Її оцінка частіш за все виконується оголенням трубопроводу і безпосередніми замірами.

Основні неруйнівні методи ґрунтуються на знаходженні зв’язків тих чи інших фізико-хімічних параметрів сталевих трубопроводів з корозійним станом сталі.

Найбільш простим неруйнівним методом можливо вважати метод замірів стаціонарних електродних потенціалів на трубопроводі. Однак він може слугувати характеристикою тільки корозійного стану трубопроводу і не оцінює величину корозійних втрат [137, 138].

Одним із поширених методів неруйнівного контролю є рентгенівський метод. Під керівництвом академіка НАН України Назарчука З.Т. розроблено сучасні методи неруйнівного контролю та діагностики стану матеріалів і виробів тривалої експлуатації: метод акустичної емісії, магнітний контроль (як джерел

дефектоскопічної інформації), метод електронної ширографії та ін.[139]. Але такі методи діагностики мають високу вартість.

Врахування можливої роботи з корозійними ураженнями в неявному вигляді закладено в нормах проектування трубопроводів [26] у вигляді коефіцієнтів умов роботи γ_v та ін.

Крім технічних запасів міцності реальних конструкцій, можливе використання «розрахункових» запасів, які визначаються різницею величин розрахункових показників характеристик за нормами проектування в різні періоди будівництва. Аналіз норм і методів розрахунків вказує на їх постійне вдосконалення, більш повне використання несучої здатності конструкцій.

Розрахунок залишкового терміну експлуатації тривало експлуатованого нафтопроводу запропоновано автором [2] Авторами розроблено методику визначення залишкового ресурсу тривало експлуатованих нафтопроводів з врахуванням наявних корозійних дефектів, умов експлуатації нафтопроводу та зміни швидкості корозії тіла труб. При розрахунку магістральних нафтопроводів на міцність однією з основних розрахункових характеристик є розрахунковий опір на розтяг. При тривалій експлуатації трубопроводів значення коефіцієнтів умов роботи не змінюються, а значення тимчасового опору сталі підвищується. Авторами запропоновано в подальших розрахунках враховувати скореговане значення тимчасового опору сталі:

$$\sigma^* = \sigma_s \times K_y \quad (1.3)$$

де σ_s – тимчасовий опір металу у вихідному стані;

K_y – коефіцієнт зміцнення сталі.

Вчені ІФНТУНГ [140] пропонують визначати довговічність та залишковий ресурс трубопроводу за допомогою побудови кінетичних кривих втоми матеріалу, з якого виготовлено трубу.

Кіт М. узагальнено метод еквівалентних площ при визначенні залишкового ресурсу зварного з'єднання магістрального трубопроводу з тріщиною [141].

В [74] розроблено методику оцінювання довговічності зварних з'єднань труб нафтогазопроводів, яка враховує дію основних експлуатаційних чинників на

швидкість корозії. Кількісно проаналізовано вплив водню, що виділяється з транспортованих продуктів, на швидкість ґрунтової корозії та залишкову довговічність різних зон зварних з'єднань підземних труб.

Розроблено методику визначення залишкового ресурсу тривало експлуатованих нафтопроводів з врахуванням наявних корозійних дефектів, умов експлуатації нафтопроводу та зміни швидкості корозії тіла труби в праці [75].

В роботі [142] доведено, що термін безпечної експлуатації магістрального нафтопроводу залежить від характеристик дефекту труби, його розташування та впливу корозійного середовища. Залишковий ресурс трубопроводу запропоновано розраховувати залежно від величини руйнівного тиску для трубопроводів з корозійними дефектами. Оцінку можливості експлуатації магістрального нафтопроводу проводили за прийнятими вітчизняними [26, 143] та європейською методикою SINTAP [144]. В основі європейської методики SINTAP лежить оцінка допустимої глибини корозійного дефекту. Безпечними значеннями вважалися такі гранично допустимі розміри дефектів, за яких вони не впливали на безпечну експлуатацію нафтопроводу, тобто коефіцієнт запасу міцності був меншим 0,5. За недопустимі (критичні) приймалися дефекти, розміри яких унеможлилювали експлуатацію нафтопроводу, тобто згідно з процедурою SINTAP коефіцієнт запасу міцності був більшим 1,0. Коефіцієнт надійності нафтопроводу згідно [26] залежить від коефіцієнту надійності за матеріалом, коефіцієнту надійності за призначенням та коефіцієнту умов роботи.

Для прогнозування залишкового ресурсу трубопроводу, що містить локальні дефекти автором [145] розглянуто лінійну модель накопичення втомних пошкоджень. Знаючи межу витривалості елемента трубопроводу, знайдено пошкоджуваність. Залишковий ресурс трубопроводу визначається через запас по пошкоджуваності

$$z = 1 - a_k \quad (1.4)$$

та середньорічну пошкоджуваність

$$a_c = \frac{\left(\frac{1}{N_0} + \frac{1}{N_{0k}} \right)}{2} \quad (1.5)$$

Тоді залишковий ресурс трубопроводу складає $r_{ост} = z/a_c$.

N_0 – кількість циклів до руйнування.

В [146] представлені номограми для визначення залишкового ресурсу трубопроводу залежно від діючої напруги і глибини виявленої тріщини. Номограми побудовані по 625 точках, кожен з яких отримали за допомогою аналітичного інтегрування рівняння циклічної тріщиностійкості для обраної розрахункової схеми.

Згідно [147] визначальним при оцінці залишкового ресурсу в умовах корозійно-ерозійного зносу трубопроводів є врахування дії внутрішнього тиску. Експлуатація трубопроводу вважається можливою, якщо фактична товщина стінки всіх елементів перевищує бракувальну. При визначенні бракувальної товщини стінки оцінюється несуча здатність елементів в цілому, на відміну від перевірного розрахунку, коли визначається напруження в найбільш небезпечній точці.

$$t = \frac{nPaD_{306}}{2(R_1 + nP)} \quad \text{при} \quad \frac{R_2^H \times m_3}{R_1^H \times m_2} \geq 0,75 \quad (1.6)$$

$$t = \frac{nPaD_{306}}{2(0,9R_2^H \times m_3 + nP)} \quad \text{при} \quad \frac{R_2^H \times m_3}{R_1^H \times m_2} < 0,75, \quad (1.7)$$

де: t – товщина стінки трубопроводу, м;

P – робочий тиск в трубопроводі, Па;

D_n – зовнішній діаметр трубопроводу, м;

n – коефіцієнт переважання робочого тиску в трубопроводі, дорівнює 1,2;

R_1 – розрахунковий опір матеріалу труби, Па, визначається за

формулою $R_1 = R_1^H \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot k_1$;

α – коефіцієнт несучої здатності;

R_1^H – нормативний опір, рівний найменшим значенням тимчасового опору розриву матеріалу труб, прийнятий відповідно до ГОСТу або ТУ на відповідні види труб, Па;

R_2^H – нормативний опір, рівний найменшим значенням межі текучості при розтягуванні, стисненні і вигині матеріалу труб, прийнятий відповідно до ГОСТу або ТУ на відповідні труби, Па;

m_1 – коефіцієнт умов роботи матеріалу труб при розриві, рівний 0,8;

m_2 коефіцієнт умов роботи трубопроводу, величина якого приймається в залежності від середовища, що транспортується: для токсичних, горючих, вибухонебезпечних і зріджених газів – 0,6; для інертних газів (азот, повітря і тд.) або токсичних, горючих – 0,75; для інертних рідин – 0,9;

m_3 коефіцієнт умов роботи матеріалу труб при підвищених температурах, для умов роботи промислових трубопроводів приймається рівним 1;

k_1 – коефіцієнт однорідності матеріалу труб: для безшовних труб з вуглецевої і для зварних труб з низьколегованої ненормалізованих сталі 0,8, для зварних труб з вуглецевої і для зварних труб з нормалізованої низьколегованої сталі 0,85.

Ресурс безпечної експлуатації матеріалу трубопроводу з пошкодженим ізоляційним покриттям з урахуванням навантажень згідно [148] визначається за формулою

$$PB_j^k = K_1 K_2 w_j^k P \quad (1.8)$$

де PB_j^k – ресурс безпечної експлуатації матеріалу трубопроводу з пошкодженим ізоляційним покриттям з урахуванням передексплуатаційних навантажень;

K_1, K_2 – коефіцієнти впливу агресивного середовища на довговічність матеріалу трубопроводу;

w_j^k – відносний ресурс безпечної експлуатації матеріалу трубопроводу з переднавантаженням.

Автори [149] вважають, що для вирішення проблеми оцінки залишкового ресурсу доцільно використовувати кінетичні діаграми втоми, тобто криві втоми трубопроводу при різних ступенях його пошкодження. Кінетичні діаграми втоми мають в даному випадку дуже важливу закономірність, яка підтверджена численними дослідженнями для різних зразків і характеру навантажування. Автором розроблено методику, проведення експериментальних досліджень та їх обробки. Методика дає змогу будувати кінетичні діаграми втоми натурних зразків з достатньою точністю визначення імовірнісних параметрів навіть при обмеженій кількості зразків. На основі даного алгоритму створено комплексну програму розрахунку параметрів та побудови кінетичних кривих втоми з різною імовірністю

не руйнування. Оцінюванню ресурсу ділянки трубопроводу на основі математичного моделювання присвячені матеріали робіт [150, 151].

Оцінка залишкового ресурсу конструкції, що експлуатується, в роботі [152] будується на постійному спостереженні за її технічним станом.

На основі отриманих результатів обстежень розраховується ресурс, представлений як час

$$\Delta t = t_1 - \tau, \quad (1.9)$$

де: τ - час оцінки фактичного стану конструкції;

t_1 - час досягнення проектного рівня ймовірності відмови.

Далі розраховуються зусилля в розрахунковому перерізі на початок експлуатації і на момент обстеження, а також середні значення і стандарти міцності конструкції без врахування та з врахуванням накопичення пошкоджень.

Міцність і навантаження представлені як композиція двох розподілів із середнім значенням

$$\bar{\psi}(t) \approx \bar{R}(t) - \bar{Q}(t), \quad (1.10)$$

і середньоквадратичним відхиленням

$$\sigma_{\psi}(t) = \sqrt{\sigma_R^2(t) + \sigma_Q^2(t)}. \quad (1.11)$$

Область $\psi > 0$ відповідає відмові конструкції.

По визначеному нормальному значенні ймовірності відмови визначається час його досягнення, тобто залишковий ресурс. Недоліком методу є необхідність постійного моніторингу міцності. Методика демонструється на прикладі відмови елемента по умові міцності одного перерізу. Необхідні відомості для розрахунків передбачено отримувати в процесі регулярних обстежень. Збираються дані по середніх значеннях і стандарту навантажень, строку експлуатації, геометричних характеристик та міцності матеріалів конструкції.

Працездатність труб у випадку виникнення корозії в докладі Американської газової асоціації NG-18 і в Канадському стандарті CSA-Z184-M86 визначається шляхом розрахунку допустимого розміру дефекту. Але в даних документах не враховано спіральні протяжні корозійні ураження труб.

Розглянуті методи відображають загальні підходи до визначення залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів в умовах дії агресивного середовища. При визначенні залишкового ресурсу конструкцій, які працюють в агресивному середовищі з тріщинами в ізоляційних покриттях, необхідні чіткі уявлення про фізичні і фізико-хімічні процеси, які відбуваються в зоні тріщини конструкції, а розрахунки повинні базуватися на надійних даних про кінетику та особливості корозії сталі в тріщині. Розглянуті моделі не враховують наявності ізоляційного покриття, змін середовища експлуатації нафтопроводів.

1.5.1 Пошкодження ізоляційних покриттів та дефекти труб

Сталеві нафтопроводи працюють в складному агресивному ґрунтовому середовищі. Тому особливо актуальною науково-технічною проблемою стає забезпечення технічної надійності та безпечної експлуатації трубопроводів. Ключову роль у захисті трубопроводів від корозії відіграє ізоляційне покриття.

Сталеві трубопроводи, що побудовані у 1960–1970 роках ізолювані від ґрунтової корої переважно полімерними стрічками трасового нанесення і покриттями на основі бітуму, армованого скловолокном [153, 154].

Магістральні нафтопроводи з плівковим ізоляційним покриттям складають 70 – 80 % від загальної протяжності магістралей, а діаметрами 1220 і 1420 мм – 95 %. Біля 20 % магістральних нафтопроводів за протяжністю мають бітумну ізоляцію. В Україні через відставання у виробництві сучасних видів ізоляції (поліетиленової, поліепоксидної, поліуретанової) більшість трубоізоляційних підприємств нафтогазового комплексу використовують нафтобітумні та нафтобітумно-стрічкові покриття.

Одним із напрямків протикорозійного захисту поверхнею сталевих нафтопроводів є застосування полімерних покриттів. Строк їх служіння залежить від правильності підбору матеріалу, технології нанесення, сушіння та його товщини. Відомо, що збільшення товщини полімерного покриття збільшує шлях агресивного

середовища до ізолюваної поверхні трубопроводу. Але при цьому збільшується ймовірність розтріскування та відшарування покриття.

Матеріали ізоляційного покриття повинні мати задовільні ізолюючі властивості.

Ресурс трубопроводів істотно залежить від стану ізоляційного покриття. Відомо, що матеріал ізоляції під впливом специфічних умов перебування в ґрунтовій середовищі старіє і змінює в часі свої захисні властивості [155, 156]. До теперішнього часу стало очевидним, що дані покриття через недосконалу технологію нанесення і низькі показники механічної міцності для захисту від корозії виявилися мало придатні, і на ряді ділянок нафтопроводів втратили працездатність [157]. Власне, сама конструкція покриття, методи підготовки поверхні та нанесення ізоляції в трасових умовах не забезпечують необхідної якості та довговічності ізоляційного захисту.

В процесі експлуатації нафтопроводів, особливо в перші два – три роки, ізоляційні покриття можуть частково пошкодитися внаслідок температурних деформацій ущільнення ґрунту, зміни об'єму ґрунту при зволоженні і висиханні. У цей період можуть проявлятися дефекти в ізоляції, які при прийманні не були виявлені.

Фактичний ресурс служби полімерних плівкових ізоляційних матеріалів становить 10 – 12 років. Проведені обстеження показали невідповідність стану стрічкової ізоляції вимогам протикорозійного захисту більшості магістральних трубопроводів. Пошкодження, що виникли при нанесенні плівкових покриттів, ушкодження їх при укладанні, а також розтріскування полімерної основи плівок є місцями протікання корозійних процесів.

Досвід показує також, що відносна зовнішня цілісність бітумної ізоляції, її задовільний зовнішній вигляд після нанесення також не гарантував надійний захист трубопроводу від корозії. Це підтверджується результатами перевірки багатьох діючих магістральних трубопроводів. Змінювалась конструкція покриття, але навіть при дотриманні всіх вимог стандартів бітумна ізоляція була не довговічна. Термін її експлуатації складав 8 – 9 років.

Як тільки відбулося пошкодження ізоляційного покриття підземного нафтопроводу існують всі умови для попадання ґрунтового електроліту до незахищеного металу трубопроводу й протікання електрохімічної корозії.

Авторами [158] зазначено, що типами пошкоджень, які найчастіше зустрічаються є:

- спіральні дефекти, які утворюються на трубах внаслідок порушення суцільності стрічкових захисних покриттів;
- осьові дефекти труб;
- поперечно розташовані дефекти.

Спіральне розташування дефектів, обумовлюється корозією, характерною для труб, що мають стрічкові обмотки, особливо в тих випадках, коли стрічки намотані встик, тобто між стрічками існують умови для просочування електроліту. При однаковій протяжності спіральні дефекти менш безпечні, ніж осьові.

Повздовжні та поперечні пошкодження утворюються при просадках (переміщеннях) ґрунтів, що може призвести до зміни положення трубопроводу, утворення повздовжньо або поперечно орієнтованої складки та відшарування ізоляційного покриття. Повздовжні осьові дефекти як правило мають значну протяжність, що підтверджується практичними дослідженнями.

Робочий стан трубопроводу залежить від розмірів дефекту, їх типу, можливості їх взаємовпливу, у випадку, якщо дефект не єдиний на певній ділянці.

Питання про вплив розмір корозійного дефекту на ресурс трубопроводу вивчений не до кінця, хоча [159] та вимоги нормативної документації регламентують наступне:

- міцність сталі на 11% перевищує стандартну мінімальну межу плинності;
- коефіцієнт безпеки, що закладений в розрахунок товщини стінки труби, повинен бути на рівні 0,72 (категорія труб I);
- дефекти, що мають глибину більше 80% товщини стінки для працюючих трубопроводів не допускаються та потребують відключення ділянки на ремонтні роботи.

Тому одними з основних параметрів, що оцінюють працездатність та залишковий ресурс роботи сталевго нафтопроводу з корозійними пошкодженнями є достовірні визначені розміри корозійного дефекту, а саме глибина корозії, залишкова товщини стінки та швидкість зменшення товщини стінки трубопроводу.

1.5.2 Розрахункові методи визначення швидкості та глибини корозії сталі

Дослідженням залежностей корозії металу від факторів навколишнього середовища та прогнозування довговічності трубопроводів в умовах корозійних впливів, велику увагу було приділено в роботах Абдулліна І.Г., Гарєєв А.Г., Гутман Е.М., Іванцова О.М., Новосьолова В.Ф., Стеклова О.І., Черняєва К.В., Цікермана Л.Я., Ясіна Е.М., Побережний Л.Я. та ін.

Головна роль при оцінці залишкового ресурсу сталевго трубопроводу за умов наявності тріщин в ізоляційному покритті належить вивченню швидкості та глибини корозії сталі.

Відомі методи оцінки стану металу за результатами корозійних випробувань передбачають використання кількісних показників [160– 162].

Ваговий показник корозії визначається як відношення втрати маси до поверхні зразка за одиницю часу. Глибинний показник корозії використовується при оцінці як суцільної так і місцевої корозії. Об'ємний показник корозії можливо визначити за об'ємом виділених газів по відношенню до поверхні зразка за визначений проміжок часу.

При електрохімічній корозії між швидкістю корозії в масовому показнику, який визначається за формулою

$$K_m = \frac{m_o - m}{St} \quad (1.12)$$

і показником за щільністю струму наявний зв'язок

$$i = K_m \frac{n}{A} 26,8 \times 10^{-4}. \quad (1.13)$$

В формулах (1.12, 1.13) m_o і m – маса металу до і після корозії;

S – поверхня, що підлягає корозії;

t – час корозії;

n – валентність іону металу, що переходить в розчин;

A – атомна вага металу;

26,8 – стала Фарадея, А•год.

Глибинний показник корозії K_2 являє собою глибину корозійного ураження в одиницю часу

$$K_2 = K_m \times 8,76 / \rho_m, \quad (1.14)$$

де ρ_m – щільність металу.

Однією з перших моделей, які описують руйнування металу під впливом навколишнього агресивного середовища, є закони Фарадея.

Овчинніков І.П. [163] пропонує модель корозійного ураження сталі приймати у вигляді рівномірного по периметру зносу металу глибиною $\delta(t)$

$$\delta(t) = \alpha(t - t_{inc})^\beta, \quad (1.15)$$

де α і β – коефіцієнти,

t_{inc} – інкубаційний період.

Прогнозування початку корозії сталі конструкцій при зовнішній дії хлоридів може бути вивчено із аналізу залежності запропонованої Ciampoli M. [164]

$$t_i = \frac{x_c^2}{D_c} \left[\operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{C_{cr} - C_s}{C_i - C_s} \right) \right]^{i-2}, \quad (1.16)$$

де x_c – товщина захисного шару;

D_c – коефіцієнт дифузії хлоридів;

erf – функція помилок Гауса;

C_{cr} – критична концентрація хлоридів, при якій починається корозія металу;

C_s – концентрація хлоридів на поверхні;

C_i – початкова концентрація хлоридів в ізоляції трубопроводів.

Недолік такого підходу полягає в тому, що необхідно мати дані про стан конструкції (наявність хлоридів, їх концентрація та ін.). Однак слід мати на увазі, що при визначенні залишкового ресурсу необхідно, крім визначення початку корозії

сталі, проводити розрахунок НДС конструкції і кінетику його зміни з врахуванням дії хлоридів [165].

В роботі Чіркова В.П., Кардангушева А.Н. [166] для характеристики корозійних процесів на металі ізольованих металевих конструкцій вводиться спеціальний питомий показник уражень корозією площі поперечного перерізу металевого трубопроводу в будь-який момент часу t

$$\lambda(t) = [A_{so} - A_s(t)] / A_{so}, \quad (1.17)$$

де A_{so} – площа поперечного перерізу металевого трубопроводу до початку його корозії;

$A_s(t)$ – площа перерізу ураженого корозією металевої труби в будь-який момент часу t .

Для визначення $\lambda(t)$ необхідні довготривалі експерименти з різною сталлю, при різному розкритті тріщин, з різним агресивним середовищем, різному числі циклів дії агресивного середовища.

В іншій роботі цього ж автора [167] процес корозії металу характеризується товщиною продуктів корозії $\delta(\tau)$

$$\delta = b(1 - L^{-k\tau_0}), \quad (1.18)$$

b, κ – константи корозії;

τ_0 – час від початку розвитку корозії;

L – глибина проникнення агресивних іонів.

При дослідженні корозії сталі використовуються електрохімічні методи – заміри потенціалів, струмів, зняття поляризаційних кривих та ін. Орієнтовну оцінку корозійного стану сталі дає метод замірів поляризації ділянки трубопроводу і характеру спаду потенціалу [168]. В основі методу лежить залежність між корозійним станом сталі, характером і швидкістю спаду потенціалу до вихідного стаціонарного значення після зовнішньої анодної поляризації. Якщо сталь знаходиться в пасивному стані, після відключення струму потенціал довго повертається до стаціонарного значення і навпаки, швидкий спад потенціалу говорить про те, що сталь знаходиться в активному стані [169].

Для вивчення ймовірності корозії сталі в конструкціях використано заміри її потенціалів відносно мідно-сульфатного електроду порівняння [170]. Передбачається, що при потенціалі від'ємніше – 350мВ сталь знаходиться в активному стані, в інтервалі від –350 до – 200 мВ ймовірність пасивного стану 50% і більше – 200мВ сталь пасивна.

Блохіним І.А., Черепковим І.А. [171] створені спеціальні програми для розрахунків на ЕОМ за експериментальними даними швидкості корозії металу.

Ураховуючи те, що корозія сталі в ізоляційному покритті з тріщинами носить електрохімічний характер, останні розробки, по розрахунку корозійних втрат на ділянці трубопроводу більш з'орієнтовні на використання електрохімічних і електричних параметрів, таких як щільність струму корозії, електродний потенціал, поляризація металу у тріщинах, електричний опір. Перевага тут в тому, що дані параметри можуть бути отримані безпосередньо на конструкціях, які експлуатуються.

З практичної електрохімії відомо, що пошук корозійних характеристик на металі в електролітичному середовищі може бути зведено до визначення розподілу електричного потенціалу і струму на його поверхні [172 – 174] . Це дає можливість при дослідженні корозії сталі в тріщинах використати загальні підходи по розрахунках стаціонарного електрополя, котрі розроблені в теоретичній електротехніці і розділах математичної фізики.

Розроблені моделі корозії мають наступні залежності:

1. Емпіричні залежності для розрахунку корозійних втрат металів. При цьому число факторів у моделях не перевищує чотирьох.
2. Стохастичні моделі у вигляді рівнянь регресії (багатофакторні моделі).
3. Математичні багатофакторні моделі з великим числом «поправочних» коефіцієнтів, що не враховують (в явному вигляді) час протікання корозії і засновані на чисто «статичних» уявленнях про кінетику корозії. У них відсутні будь-які графічні описи кінетики корозії як функції часу.

4. Моделі, що не виражені математичним рівнянням, а представлені у вигляді набору табличних коефіцієнтів або номограм, рекомендованих для оцінки корозійного стану металів (у певних агресивних середовищах).
5. «Кібернетичні» моделі, що фіксують реальні причини корозії металу і засновані на обліку і таких явищ, як наявність у корозійній парі внутрішніх зворотних зв'язків, які є винятково важливим фактором, у незворотному корозійному процесі. Така модель корозійної пари дозволила отримати в явному вигляді найкраще рішення задачі передбачення майбутнього відрізка тимчасового ряду на основі його статистичних властивостей у минулому, а також більш точно знаходити фізичну реалізацію цього рішення.
6. Моделі вузькоцілеспрямованого призначення, наприклад лише для атмосферної корозії алюмінію чи підземної корозії сталі (у різних ґрунтах).
7. Математичні моделі, основані на вивченні фактичних корозійних втрат металу. Вперше електрохімічний характер корозії металів в розчинах електролітів довів в 1830 р. швейцарський хімік Де-Ля-Рів.

В умовах експлуатації корозійно-електрохімічна поведінка металів в агресивних середовищах істотно ускладнена впливом процесів конкуруючої адсорбції, концентраційної поляризації, змішаним контролем протікання парціальних пов'язаних реакцій і утворенням покривних шарів продуктів корозії [175]. З цих причин розрахунок струму корозії за результатами електрохімічних поляризаційних вимірювань на металевих електродах з щільними і товстими шарами продуктів корозії або ж на металах в стані заводської поставки з шаром окалини є не можливим відомим способом.

Пізніше електрохімічну модель корозії розвинули радянські і вітчизняні вчені Л. В. Писаржевський, Н.А. Ізгаришев, А.І. Бродський, Г.В. Акімов та інші. Так з часом сформувалася модель електрохімічної корозії, як робота гальваноеlementів. [176].

П. Азізом, Т. Чампіоном, Ж. Меткалфом [177 – 179] запропонована нелінійна функціональна модель корозійного процесу, яка характеризує залежність глибини корозійної каверни від агресивного середовища та часу:

$$\delta = k(1 - e^{-\alpha t}), \quad (1.19)$$

де δ – глибина корозійної каверни, мм;

k і α – коефіцієнти, які характеризують процес корозійного руйнування;

t – час, с.

При дослідженні цієї залежності з'ясовано, що швидкість корозії в початковий період зростає, потім стає постійною і, нарешті, зменшується. Тому така модель з тривалим часом є недієвою.

Відомі моделі які визначають різні варіанти степеневої залежності глибини корозії від часу. Вони недостатньо точно описують процес корозійного руйнування і тому застосовуються рідко.

Н.Д. Томашов для описання корозійного руйнування металу використав залежність запропоновану Г. Тамманом у 1920 р., яка має вигляд [180]

$$\delta = \sqrt{2kt}, \quad (1.20)$$

де δ – товщина окисної плівки;

k – коефіцієнт, що залежить від коефіцієнту дифузії і концентрації кисню;

t – час, с.

Ця модель враховує лише один фактор – надходження кисню до металу.

Я. П. Штурманом запропонована модель для ґрунтової корозії металу у вигляді дробово-лінійної функції [181]:

$$\delta_k = \frac{\delta_0 \cdot t}{T + t}. \quad (1.21)$$

де δ_k – глибина каверни;

δ_0 , T – сталі величини, які характеризують властивості металу та середовища;

t – час, с.

Графічна залежність показує, що з часом втрати металу стають постійними.

У роботі Ю. Н. Михайловського намагалися встановити емпіричні співвідношення між середньомісячними швидкостями атмосферної корозії і

щомісячною кількістю опадів, числом дощових днів у місяць, числом днів з відносною вологістю повітря вище 80%. У роботі вказується, що неможливо вивести єдине емпіричне рівняння, яке б пов'язувало швидкість корозії з відомими параметрами навколишнього середовища. Тому із всіх параметрів, які впливають на швидкість корозії, було складено декілька комбінацій. Розділивши експериментальні дані на кілька груп, автори отримали шість функцій, які залежать від п'яти параметрів [182]:

Рівняння для функцій мають такий вигляд:

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= 1.9623x_1 + 0.4139x_2 - 0.6078x_3 + 0.0116x_4 + 0.1005x_5 - 44.0571; \\ y_2 &= 2.0412x_1 + 0.4293x_2 - 0.5102x_3 + 0.0092x_4 + 0.3259x_5 - 47.917; \\ y_3 &= 1.9204x_1 + 0.4836x_2 - 0.3387x_3 + 0.0081x_4 + 0.7607x_5 - 48.6907; \\ y_4 &= 1.9682x_1 + 0.5120x_2 - 0.2616x_3 + 0.0062x_4 + 0.6586x_5 - 52.5610; \\ y_5 &= 1.9423x_1 + 0.4982x_2 - 0.2383x_3 + 0.0115x_4 + 1.4419x_5 - 52.4764; \\ y_6 &= 1.9478x_1 + 0.5517x_2 - 0.2976x_3 + 0.0078x_4 + 0.6749x_5 - 55.4861 \end{aligned} \right\} \quad (1.22)$$

x_1 – середньої та максимальної протягом дня температур, $^{\circ}\text{C}$;

x_2 – середнього з максимальних протягом дня значень відносної вологості повітря;

x_3 – кількості дощових днів за місяць;

x_4 – сумарної кількості опадів за місяць;

x_5 – середньої забрудненості повітря SO_2 і NaCl , $\text{мг}/100 \text{ см}^3$ добу.

Значення функції $y = \sum_{i=1}^6 y_i$ представляє собою ступінь корозійного впливу середовища на визначеній дослідній ділянці.

В роботах А.С. Корякова, В.В. Филліпова рівняння корозійного зношування трубопроводу задається також диференціальним рівнянням [183.]:

$$\frac{d\delta}{dt} = k(1 + \alpha\sigma) \cdot \delta(b - \delta). \quad (1.23)$$

де δ – величина корозійного зношування елементу;

t – час;

α , b , k – емпіричні коефіцієнти;

σ – величина внутрішніх навантажень.

Однак допускаються випадки, коли $b(\sigma) = const$.

Модель В. Г. Карпуніна у вигляді диференційного рівняння першого порядку з початковою умовою $\delta(x, y, 0) = 0$ [184]:

$$\frac{d\delta}{dt} = f(t, \sigma) \quad (1.24)$$

де δ – величина корозійного зношування елемента;

t – час;

$f(t, \sigma)$ – функція, що враховує вплив на корозійний процес рівня напружень і часу на основі експериментальних даних.

За І. С. Шибановим кінетика корозійного зношування трубопроводу в атмосфері може бути представлена функцією виду [185]:

$$K = AT^n, \quad (1.25)$$

де K – маса втраченого металу трубопроводу;

A – стала, яка чисельно дорівнює швидкості корозії за перший рік експлуатації;

n – коефіцієнт, який характеризує захисні властивості продуктів корозії;

T – строк служби, роки.

Штурман Я.П. запропонував використовувати цю модель і для описання атмосферної корозії металу, тільки в якості параметру пошкодженості використовувати кількість зруйнованого в результаті корозії металу:

$$G = \frac{G_0 \cdot t}{T + t}, \quad (1.26)$$

де G – кількість зруйнованого в результаті корозії металу;

G_0, T – сталі величини, які характеризують властивості металу та середовища;

t – час, с.

Серед П. для випадку атмосферної корозії запропонував рівняння:

$$\lg v_k = av_c + T + d, \quad (1.27)$$

де v_k – швидкість корозії металу;

v_c – швидкості забруднення атмосфери двоокисом сірки;

T – середня (за Фаренгейтом) температура за період змочування металу.

Ця модель є складною у застосуванні, бо включає три експериментальні параметри. До того ж, є досить невизначеними поняття v_c і T .

В роботі Р. К. Тріпасі, Ю. С. Агніботрі, І. Н. Нанада запропонована формула для оцінки корозійного пошкодження, яка має вигляд [186]:

$$K_p = \frac{\hat{E}_o \cdot \tau \cdot m}{1000 \cdot n}, \quad (1.28)$$

де K_p – розрахункова величина корозії металу, мк/м·рік;

K_ϕ – фактична корозія цього металу, мк/м за 100 годин змочування поверхні, яка встановлена в дослідках для різних атмосферних умов при середньорічній температурі повітря $+5^0\text{C}$;

τ – тривалість змочування поверхні металу, год.:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5, \quad (1.29)$$

де $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ – тривалість відповідно дощу, туману, роси, відтаювання та висихання поверхні; остання залежить від температури та вологості повітря, швидкості вітру та інших причин;

m – температурний коефіцієнт;

n – коефіцієнт гальмування процесу корозії в часі.

Для визначення K_ϕ, m, n приводять спеціальні таблиці. Залежність рекомендується як при додатніх так і при від'ємних температурах.

Валнер Е. експериментальним шляхом встановив, що швидкість корозії маловуглецевої сталі змінюється по закону [Walner E., Berg-und-Hiitenmann. – Mont 36, 1970. – п.11. – р. 304–311.]:

$$v = A \cdot t^n, \quad (1.30)$$

де v – швидкість корозії маловуглецевої сталі;

A – коефіцієнт, який залежить від складу сталі;

n – коефіцієнт, який залежить від агресивності середовища.

Формально ця модель співпадає з моделлю Н. Денісона, однак тут застосовується швидкість корозії, а не глибина каверни.

Петров В.В., Овчинников І.Г., Шахов Ю.М. зростання глибини корозії описують логістичним рівнянням [187]:

$$\frac{d\delta}{dt} = r\delta - \frac{r}{\delta_{\max}} \cdot \delta^2, \quad (1.31)$$

розв'язок якого має вигляд:

$$\delta(t) = \frac{\delta_{\max}}{1 + \exp(b - rt)} \quad (1.32)$$

де δ – глибина корозії;

δ_{\max} – максимальна можлива глибина корозії;

$$b = \ln \frac{1}{a}, \quad (1.33)$$

$$a = \frac{\delta_0}{\delta_{\max} - \delta_0}; \quad (1.34)$$

r – питома швидкість корозії;

δ_0 – початкова глибина корозії, при $t = 0$;

Існують й інші математичні моделі руйнування металу трубопроводів під дією оточуючого середовища інших авторів і вчених, але усі вони є в дечому подібними і схожими. Це виявляється в тому, що у залежності моделей входять багато різних поправкових коефіцієнтів, які враховують вплив лише деяких факторів навколишнього середовища та є справедливими лише для трубопроводів, які не зазнають локального агресивного впливу. Тож наведені моделі не дають змогу з достатньою точністю описати процеси електрохімічної корозії нафтопроводів.

Досліджуючи нафтотранспортну систему України, автори [188] зазначили, що її надійна робота і безпечна експлуатація можлива лише при відповідному науково-технічному забезпеченні. Проблема надійності повинна займати провідне місце в

міжнародному і національному законодавстві. В роботах [189 – 190] досліджено чинники надійності нафтопроводів та ресурси підземного геологічного простору України, процес корозії магістральних нафтопроводів у ґрунтових умовах, проаналізовано проблеми експлуатації підземних об'єктів, стан лінійної частини нафтотранспортної системи України. Результати досліджень вчених вказують на актуальність напрямку дослідження.

Чисельні дослідження щодо поведінки сталі при електрохімічній корозії описані в багатьох працях, але при дослідженнях не враховано впливу локальних корозійних пошкоджень та умов експлуатації конструкцій.

Незважаючи на численні дослідження, необхідність розробки нових залежностей оцінки корозійних процесів, які б враховували локальні впливи навколишнього середовища, особливості експлуатації нафтопроводів, залишається не вивченою до кінця.

Отже, необхідність розробки нових моделей і залежностей, які б враховували впливи навколишнього середовища, в тому числі і локальні, особливості експлуатації нафтопроводів та інші можливі фактори, не втрачає своєї актуальності.

1.6 Аналіз сучасного стану досліджень з питань подовження ресурсу сталевих нафтопроводів

Безпечна експлуатація трубопроводів пов'язана з проблемою подовження їх залишкового ресурсу і є складним комплексним завданням, що включає в себе вирішення ряду аспектів. Цій проблемі присвячені численні дослідження вітчизняних і зарубіжних авторів, проте в даний час вона повністю ще не вирішена і багато питань залишаються відкритими.

Окрім корозії зовнішньої поверхні трубопроводи піддаються інтенсивній корозії внутрішні стінки нафтопроводів.

У процесі експлуатації магістральних нафтопроводів процес переміщення вуглеводнів ускладнюється через наявність відкладень парафінів або асфальто-смоло-парафіністих часток, які призводять до утворення на внутрішній поверхні

нафтопроводу парафіністих відкладень. З часом такі відкладення унеможливають процес транспортування рідкої продукції, бо перекривають прохідний переріз труб [5, 20].

Тому необхідність проведення робіт із запобігання парафіністих відкладень у трубопроводах.

Функціональну модель методів захисту внутрішньої поверхні нафтопроводів від процесів корозії можна розглянути наступну (рис. 1.16).

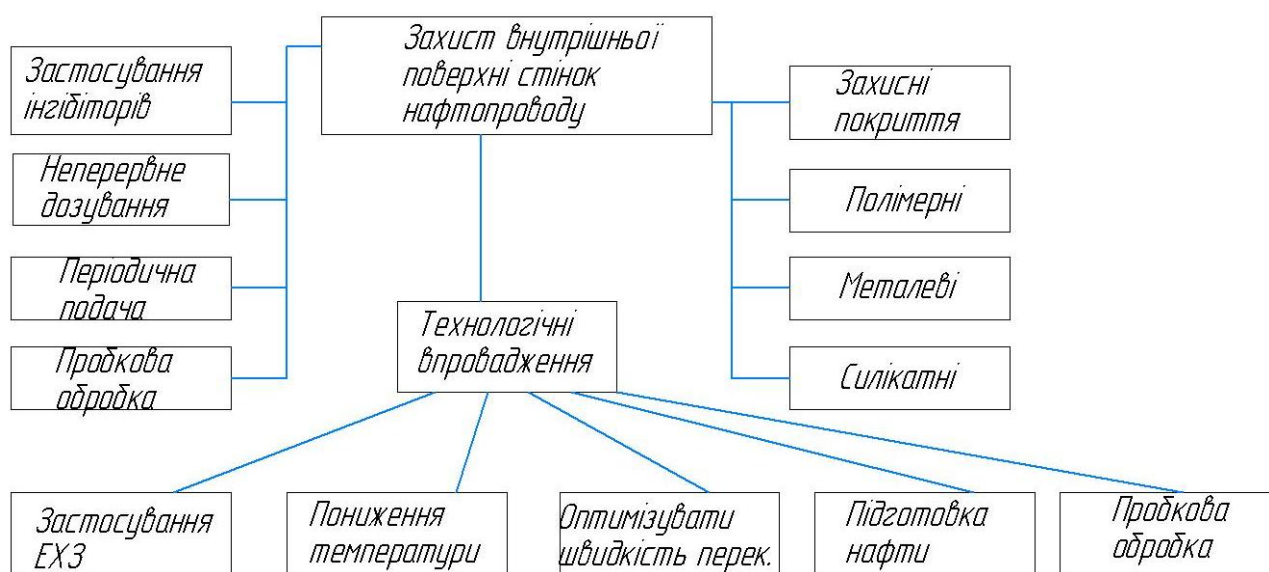


Рисунок – 1.16 Функціональна модель методів захисту від процесів корозії

Різноманітність методів боротьби з внутрішньою корозією та відкладенням парафінів (застосування інгібіторів, внутрішні покриття і т.д.) не забезпечує належного захисту трубопроводів від канавкової корозії і вимагає пошуку нових технічних рішень [191].

Існують найбільш апробовані в нафтотранспортній галузі методів боротьби із корозійними процесами та відкладеннями. Але різноманітність умов розробки родовищ, відмінність видобутої продукції вимагає пошуку нових рішень.

Широко застосовуються хімічні методи, які базуються на дозуванні хімічних сполук, що зменшують, а іноді і повністю запобігають корозійним процесам та утворенню відкладень.

1.7 Обґрунтування теми дисертаційної роботи

На основі проведеного огляду можливо зробити такі висновки:

1. За результатами аналізу сучасного стану науково-технічних досягнень з питань шкідливого впливу на довкілля внаслідок аварійних витоків, згоряння або вибухів нафтопродуктів виявлено, що одним із небезпечних чинників є зовнішні та внутрішні корозійні процеси з ризиками розгерметизації сталевих нафтопроводів і виникненням надзвичайних ситуацій. Наслідками зазначеного є значні екологічні збитки, пов'язані з втратою нафтопродуктів та суттєвими забрудненнями компонентів довкілля.
2. На сьогодні застосування високоефективних інгібіторів для захисту нафтопроводів та обладнання від корозії та відкладень є економічно вигідним та доцільним в плані захисту довкілля від шкідливих впливів при виливі або скиді під товарних вод з високою мінералізацією. Тому створення ефективних екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії на основі похідних фосфористої та диметиллолфосфінової кислот та перспективних стабілізаторів накипеутворення є доцільним.
3. Не дивлячись на великий спектр існуючих інгібіторів осадковідкладень та корозії, проблема пошуку нових високоефективних реагентів залишається досить гострою. Пов'язано це із тим, що ряд ефективних інгібіторів є дорогими і застосування їх не рентабельне, інші – недостатньо ефективні. Крім того, в промисловості, особливо у видобувній галузі, часто зустрічаються такі нестабільні щодо відкладення осадів середовища, в яких навіть найкращі інгібітори є неефективними.
4. Визначення залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів, що підлягають впливу агресивного середовища, є комплексним завданням, яке базується на отриманні інформації про технічний стан конструкції, розрахунках термінів та режимів екологічно безпечної роботи конструкції.
5. Зважаючи на те, що робота сталевих нафтопроводів з тріщинами в ізоляційному покритті пов'язана зовнішньою корозією сталі, основна увага при обстеженнях повинна приділятися визначенню корозійних втрат металу в тріщинах. Тому поряд

із загальними показниками, що обов'язкові при визначенні технічного стану трубопроводів, необхідно виконувати також спеціальні обстеження, пов'язані із вивченням корозії у тріщинах. Відомі методи корозійних обстежень не завжди дають точні результати, а більш точні методи малодоступні для використання на діючих трубопроводах.

6. Розглянуті методи відбивають загальні підходи до визначення залишкового ресурсу нафтопроводів в умовах дії агресивного середовища. При визначенні залишкового ресурсу конструкцій, які працюють в агресивному середовищі з тріщинами в ізоляційних покриттях, необхідні чіткі уявлення про фізичні і фізико-хімічні процеси, які відбуваються в зоні тріщини конструкцій, а розрахунки повинні базуватися на надійних даних про кінетику та особливості корозії сталі в тріщині.

7. Тріщини в ізоляційному покритті виступають як накопичувачі агресивних розчинів і тому значно впливають на розвиток корозії трубопроводу, утворюючи умови для виникнення макрокорозійних пар, сила струму яких може бути використана як узагальнена характеристика при визначенні втрат товщини стінки.

8. Існує багато різних методів з визначення швидкості, глибини корозії, що відрізняються складністю, точністю результатів. Більшість методик передбачає стаціонарні режими експлуатації конструкції, не враховує того, що швидкість корозії трубопроводу змінні за часом, базуються на емпіричних залежностях, процесах часу дифузії агресивного середовища трубопроводу, недоступних для використання на конструкціях в умовах експлуатації. Відсутні методики визначення корозії сталі, котрі б впливали із законів електрохімічної корозії металів.

9. В даній ситуації математична модель, яка будується на розподілі стаціонарного електрополя на ділянці сталевого трубопроводу, дає необмежені можливості для більш глибоких і точних досліджень з корозії трубопроводу в тріщині ізоляційного покриття. Математична модель дозволяє враховувати найрізноманітніші фактори та збурення з тим, щоб з'ясувати їх вплив, описати механізм поступового і малопомітного накопичення уражень у матеріалі конструкції.

Викладене вище дало підставу для визначення **ідеї роботи**, яка полягає у запобіганні забрудненню доквілля нафтопродуктами, продуктами їх згоряння або

вибуху внаслідок процесів внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів шляхом застосування розроблених екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії та осадковідкладень, а також запропонованої методики оцінювання залишкового ресурсу їх експлуатації.

Із врахуванням стану питання сформульовані мета, основні завдання та методологічну схему дисертаційних досліджень (рис. 1.17).

Мета і завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є створення наукових основ запобігання забруднення довкілля, які враховують особливості та закономірності процесів внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів.

Для досягнення визначеної мети поставлено до вирішення наступні **задачі досліджень:**

- провести аналіз сучасного стану науково-технічних досягнень з питань шкідливого впливу на довкілля внаслідок аварійних витоків, згоряння або вибухів нафтопродуктів на сталевих нафтопроводах і прилеглих до них територіях та виявити шляхи його запобігання;
- розробити методологію та обґрунтувати методи проведення дисертаційних досліджень;
- провести теоретичні розрахунки ймовірностей випадків забруднення довкілля внаслідок розгерметизації сталевих нафтопроводів, у тому числі із урахуванням зовнішніх та внутрішніх корозійних процесів;
- провести теоретичні дослідження з виявлення впливу агресивних розчинів ґрунтового середовища на ділянки пошкоджень ізоляційних покриттів сталевих нафтопроводів на протікання їх зовнішніх корозійних процесів та побудувати карти ґрунтів за показниками їх корозійної активності на прикладі Полтавської області;
- провести теоретичні та експериментальні дослідження з виявлення впливу ступеня мінералізованості підтоварної води нафти на протікання внутрішніх корозійних процесів сталевих нафтопроводів;
- теоретично обґрунтувати хімічний склад, розробити способи синтезу екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії металів і осадковідкладень на внутрішніх поверхнях сталевих нафтопроводів;

- провести експериментальні дослідження з виявлення впливу типу інгібіторів на швидкість протікання внутрішніх корозійних процесів нафтопроводів та осадковідкладень, а також ефективності їх застосування;
- змоделювати процеси електрохімічної корозії сталевих труб у тріщинах ізоляційного покриття за впливу агресивних електролітичних розчинів та розрахувати швидкість електрохімічної корозії модельної ділянки нафтопроводу;
- розробити математичну модель корозії поверхні нафтопроводу за умов кисневої деполяризації діючого нафтопроводу;
- розробити розрахункові методики оцінювання глибини корозії сталевих нафтопроводів в тріщинах ізоляційного покриття та визначення залишкового ресурсу екологічно безпечної експлуатації сталевих нафтопроводів з урахуванням зазначених корозійних процесів;
- перевірити адекватність запропонованої розрахункової методики оцінювання глибини корозійних уражень сталевих нафтопроводів в тріщинах ізоляційного покриття з результатами експериментальних досліджень;
- розробити рекомендації та пропозиції щодо застосування запобіжних заходів задля унеможливлення забруднення довкілля внаслідок корозійних процесів сталевих нафтопроводів.

Результати, приведені у розділі 1, опубліковані у [1, 3, 7, 8, 19, 21].

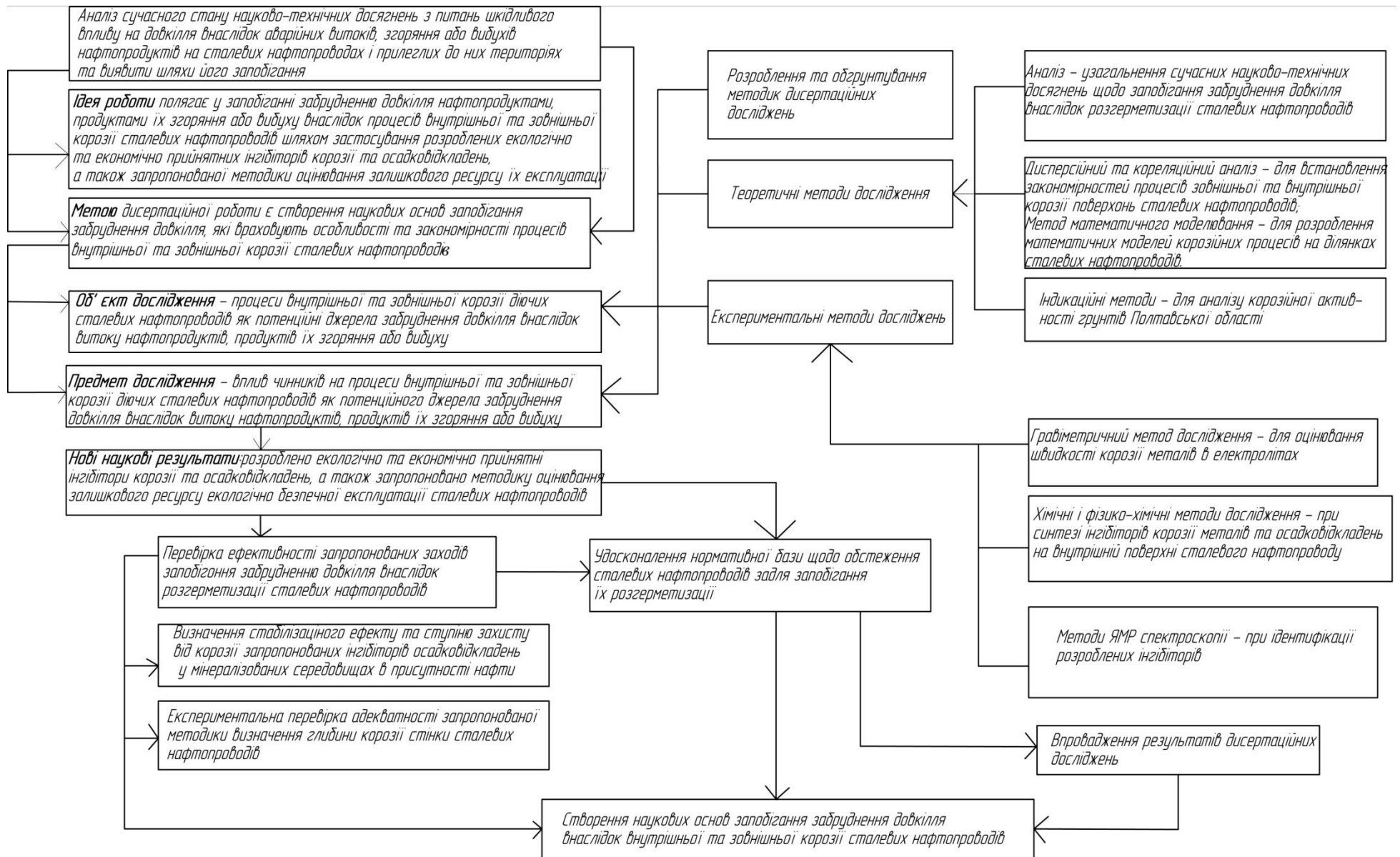


Рисунок 1.17 – Схематичне зображення методології проведення дисертаційних досліджень

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти дослідження

2.1.1 Ґрунти Полтавської області, що підлягали аналізу

У роботі для аналізу едафічних умов експлуатації нафтопроводів аналізу підлягали наступні типи ґрунтів Полтавської області:

- лучні;
- солонці;
- світлосірі та сірі опідзолені;
- темносірі опідзолені;
- чорнозем опідзолений;
- чорнозем реградований;
- чорнозем типовий мало- і середньо гумусний;
- чорнозем типовий залишково-солонцюватий;
- лучно-чорноземні;
- лучно-чорноземні глибоко солонцюваті;
- лучно-чорноземні поверхнево солонцюваті;
- лучні солонцюваті;
- лучно болотні та болотні;
- торф'яно-болотні та торф'яники;
- дерново-оглеєні пісчані і глинисто-пісчані;
- чорноземи типові середньо гумусні;
- чорноземи звичайні мало- і середньо гумусні;
- дернові слабопідзолені пісчані і глинисто-пісчані.

2.1.2 Ґрунти, що використовувались для оцінки ґрунтової корозії

У роботі використовувався наступний ґрунт: чорнозем типовий, глина та торф, який відібраний на територіях трьох районів Полтавської області (м. Горишні

Плавні, Глобинський та Зіньківський райони), в районах прокладання нафтопроводів на глибинах 5, 25 та 60 см від поверхні.

2.1.3 Водні середовища, що використовувались при проведенні досліджень

У роботі використовувались водопровідна вода, артезіанська вода, модельні розчини близькі за складом до пластових вод нафтових родовищ Полтавської області, характеристики яких приведені в таблиці 2.1

Таблиця 2.1 – Характеристика водних середовищ, що використовувались при проведенні корозійних випробувань

Показник	Водне середовище					
	Водопровідна вода	Артезіанська вода	Модельний розчин			
			№1	№2	№3	№4
Каламутність	0,7	0,1	0,5	0,6	0,7	0,8
pH	7,6	7,5	8,3	6,5	7,3	7,1
Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³	4,1	5,3	39,1	241,2	318,0	490,4
Концентрація Ca ²⁺ , мг/дм ³	3,0	4,1	21,0	180,4	180,2	190,0
Лужність, мг-екв/дм ³	4,0	5,3	4,2	5,6	4,3	4,5
Вміст хлоридів, мг/дм ³	75,0	103,0	14875,0	44316,0	6396,0	51244,0
Вміст сульфатів, мг/дм ³	37,0	6,4	316,0	841,0	7969,0	16800,0
Концентрація K ⁺ +Na ⁺ , мг/дм ³	54,0	75,0	8984,0	29809,0	28950,0	29554,0
Вміст заліза загального, мг/дм ³	0,26	0,2	0,15	0,1	0,15	0,12
Мінералізація, мг/дм ³	410,0	435,0	25059,0	73533,0	94585,0	115785,0

2.2 Методи синтезу інгібіторів

2.2.1 Синтез інгібіторів осадковідкладень

а) Синтез диметилсульфонатфосфіату натрію (ДМСФН)

До 1 моля гіпофосфіту натрію NaH₂PO₂ (88 г) розчиненого в 500 см³ дистильованої води додали 0,1 моля соляної кислоти у вигляді 35%-го розчину. Після цього температуру суміші, розміщеної у тригорлому реакторі об'ємом 1 дм³ підняли до 80-90⁰С і при перемішуванні додали по частинах 2 моля параформу (60 г). Одна частка параформу була 5-8 г. Після додавання параформу суміш перемішували при 80-90⁰С до його повного розчинення. Після додавання всього

параформу та його розчинення суміш витримували при 80-90⁰С для завершення процесу. Після цього отриманий розчин натрієвої солі диметилфосфінової кислоти (НДМФК) додавали до розчину 2,3 моля (208,9 г) сульфату натрію, розчиненого в 500 см³ дистильованої води, розміщеному в тригорлому реакторі об'ємом 2 дм³. Розчин НДМФК до розчину сульфату натрію додавали по краплям при перемішуванні підтримуючи температуру на рівні 70-80⁰С. Після змішування розчинів суміш витримували при нагріванні ще 4 години для завершення реакції. Для видалення надлишку луку у розчин після охолодження додавали по частинах при перемішуванні слабо кислотний катіоніт DOWEX Mac-3 в кислій формі до зниження рН до 7,5-8,5. Катіоніт від розчину відділяли на фільтрі. Іоніт промивали 200 см³ дистильованої води. В результаті отримали 21% розчин диметилсульфонатфосфіату натрію (ДМСФН), придатного для використання в якості інгібітора осадковідкладень.

б) Синтез нітрилооксиетилендиметилфосфонової кислоти НОЕДМФК

До 500 см³ 10%-го розчину формаліну, розміщеному в 3-х горлому реакторі об'ємом 1 дм³ при охолодженні реактора сумішшю льоду та хлориду натрію при температурі в реакторі -10 - -5⁰С додали по краплях 230 г три хлористого фосфору (PCl₃). Після цього температуру розчину підняли до 20-30⁰С, перемішували його 4 години. Потім по краплям, при охолодженні реактора холодною водою, до розчину метилолфосфонової кислоти додали 50,8 г моноетаноламіну. Далі температуру піднімали до температури кипіння розчину і суміш кип'ятили 6 годин при перемішуванні із зворотнім холодильничком. Надлишок соляної кислоти з реактора відганяли. В залишку 1030 г 40%-го розчину НОЕДМФК придатного для використання.

2.2.2 Синтез інгібіторів корозії металів у водно-нафтових сумішах

а) Синтез інгібітору АС-1

1 моль (932 г) соняшникової олії розчинили в 500 см³ октанолу-1, додали 0,3 моля диетилентриаміну. Суміш нагрівали при перемішуванні за температури ~ 190⁰С в реакторі об'ємом 2 дм³ протягом 6-ти годин відділяючи з допомогою насадки

Діка-Старка реакційну воду. Після цього суміш охолодили, насадку Діка-Старка замінили на насадку Кляйзена і відігнали розчинник у вакуумі. В залишку в'язка світлокоричнева рідина. Маса рідини – 1140 г. Її після розчинення в метанолі, використовували як інгібітор АС-1. Про проходження реакції судили по сигналах в ПМР спектрах в області 3,2-3,7 мд. Розчинник октанол -1 придатний для повторного використання.

б) Синтез інгібітору АС-2

До 950 г олії соняшникової додали 240 г 50%-го розчину етилендіаміну та 500 см³ октанолу-1. Суміш розмістили в тригорлому реакторі об'ємом 2 дм³ і поступово нагрівали до температури 190⁰С відганяючи воду та частково надлишок аміну з домішками октанолу. Суміш розділяли в насадці Діка-Старка, повертаючи октанол в реактор, а воду та надлишок етилендіаміну відбирали в окремий приймач. Суміш нагрівали при 190⁰С протягом 8 годин відбираючи воду та етилендіамін. Після закінчення утворення води у процесі конденсації насадку Діка-Старка замінили на насадку Кляйзена і відігнали з реактора розчинник. В залишку світлокоричнева рідина, в спектрі ПМР якої присутні сигнали в області 3,5-3,7 м.д. Даний продукт, маса якого складала 970 г є сумішшю імідазолінів і після розчинення в метанолі придатний до використання як інгібітор корозії.

Водно-амінну суміш переганяли, відбираючи фракцію з температурою кипіння 116⁰С. Дана фракція придатна для синтезу імідазолінів. Октанол можна використовувати повторно без додаткового очищення.

2.3 Методи досліджень

2.3.1 Оцінка корозійної активності ґрунтів по відношенню до сталі

а) Визначення вологості ґрунту

Метод визначення вологості ґрунту полягає у визначенні кількості води, яку видаляють із нього висушуванням при температурі 100-105 °С до постійної ваги.

Необхідне обладнання для проведення досліду: бюкси для проб ґрунту, сушильна шафа, ексікатор для охолодження, електронні аналітичні ваги.

Етапи проведення дослідю:

- 1) сухий, чистий бюкс зважують на аналітичних вагах (g_0 , г);
- 2) у бюкс насипають приблизно 10 г сухого ґрунту і знову зважують (g_1 , г);
- 3) після зважування бюкс із пробєю ґрунту ставлять у попередньо розігріту до температури 100-105 °С сушильну шафу і залишають на годину;
- 4) через годину бюкс ставлять у ексікатор для повного охолодження, після чого знову зважують (g_2 , г);
- 5) процес висушування проводять доти, поки різниця між g_1 і g_2 не становитиме 0,2% (0,02 г).

Для отримання остаточних результатів проводиться розрахунок загальної вологості:

$$W = \frac{g_1 - g_2}{g_1 - g_0}, \% \quad (2.1)$$

та вологості у долях одиниці від проби висушеного ґрунту:

$$W = \frac{g_1 - g_2}{g_2 - g_0}, \%. \quad (2.2)$$

б) Визначення швидкості корозії сталі в середовищах ґрунту

Для кількісної оцінки впливу типу ґрунту на швидкість корозії сталі використано гравіметричний метод.

Для цього відібрано проби 3-х типів ґрунту на території Полтавської області, а саме: чорнозем, глина та торф. Грудки ґрунту розтерли товкачиком із гумовим наконечником у порцеляновій ступці.

На лабораторних технічних вагах зважено 100 г повітряно-сухого розтертого ґрунту кожного типу та додано відповідно по 20 мл дистильованої води у кожен пробу.

Для проведення експерименту було заготовлено 10 сталевих елементів-зразків у вигляді прямокутних пластин товщиною 2 мм. Поверхню сталевих зразків перед дослідженням в лабораторних умовах очищено від іржі і інших забруднень. Для цього зразки шліфувались, полірувались тонким абразивним матеріалом до повного видалення нерівностей. Знежирення проводили етанолом. Потім зразки зважували

на аналітичних вагах з точністю $\pm 0,0001$ г та розміщали в корозійному середовищі, а саме у вологий ґрунт. Контакт пластин з ґрунтовим середовищем відбувався протягом 1 місяця.

Після закінчення досліду зразки виймали із ґрунту, промивали, очищали від продуктів корозії гумкою (інколи зразки обробляли 0,5% розчином сірчаної кислоти у присутності уротропіну). Візуально було виявлено корозійні ураження на ділянках зразків. Очищені зразки висушували та повторно зважували. Швидкість корозії визначали по зниженню маси зразків відомої площі за вибраний термін корозії за формулами

$$K_{\text{ваг}} = \frac{g_0 - g_1}{S_0 \tau}, \quad (2.3)$$

де g_0, g_1 – вага сталевого зразка до і після корозії, г;

s_0 – площа поверхні аноду, см^2 ;

τ – час проведення досліду, годин.

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою:

$$i_p = K_{\text{ваг}} \cdot 2,68 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{n}{A}, \quad (2.4)$$

де n – валентність металу, (для заліза $n=2$);

A – атомна маса металу.

Відповідний струм корозії визначався за формулою:

$$I = i_p \times S_0 \quad (2.5)$$

Глибинний показник корозії розраховано за формулою:

$$K_z = K_{\text{ваг}} \times \frac{8760}{1000 \times D} \quad (2.6)$$

де D – питома вага металу трубопроводу (заліза), г/см^3 , $D = 7,874 \text{ г/см}^3$.

2.3.2 Оцінка ефективності інгібіторів корозії металів у мінералізованих водах

При дослідженні корозійних процесів у мінералізованих водних розчинах та сумішах водних розчинів з нафтою як робочі середовища використовували

водопровідну, артезіанську воду, модельні розчини пластових вод №1, №2, №3 та №4 (табл. 2.1), суміші розчинів хлориду натрію ($C_{\text{NaCl}} = 30 \text{ г/дм}^3$ та 100 г/дм^3) з нафтою та нафтою і оцтовою кислотою.

Як інгібітори корозії використовували ОЕДФК або НОЕДМФК, НТМФК або її натрієву сіль, синтезовані інгібітори ДМСФН та НОЕДМК або її натрієву сіль, тіокарбамід, 1, 2, 3-бензотриазол, n-диметиламінобензойну кислоту, бензімідазол, тіосемікарбазид, інгібітори «КоррМастер 1045», «АКМА», «JN-ECO-168», алкілпірідін ($\text{Alk} = \text{C}_{12}\text{-C}_{20}$), та синтезовані нами інгібітори АС-1 та АС-2.

Швидкість корозії визначали методом масометрії при контакті зразків з робочим середовищем протягом 4 – 168 годин при температурі 15 – 80⁰С.

Дослідження проводили слідуючим чином: для випробувань готувались зразки із сталі Ст3 та Ст20, міді М2, латуні Л62, нержавіючої сталі 12Х18Н10Т у вигляді прямокутних пластин. Перед дослідом зразки шліфувались, полірувались тонким абразивним матеріалом до повного видалення нерівностей. Знежирення проводили етанолом. Потім зразки зважували на аналітичних вагах з точністю $\pm 0,0001 \text{ г}$ та розміщали в корозійному середовищі підвішуючи їх на скляних гачках за спеціальні отвори у вертикальному положенні на відстані достатній, щоб запобігти контакту зразків між собою. Після вибраного терміну контакту зразків із середовищем їх знімали, промивали, очищали від продуктів корозії гумкою (інколи зразки обробляли 0,5% розчином сірчаної кислоти у присутності уротропіну). Очищені зразки висушували та повторно зважували. Швидкість корозії визначали по зниженню маси зразків відомої площі за вибраний термін корозії за формулами

$$V = \frac{(m_n - m_k)}{s\tau}, \text{ г/м}^2 \text{ год} \quad (2.7)$$

$$V^1 = \frac{(m_n - m_k)8,76}{s\rho\tau}, \text{ мм/рік} \quad (2.8)$$

де m_n , m_k – вага сталевих зразка до і після корозії, г;

s – площа поверхні металевих зразків, м²;

τ – тривалість випробувань, годин;

ρ – густина металу, г/см³

При визначенні ефективності інгібіторів корозії паралельно визначали швидкість корозії в серії дослідів із однаковим корозійним середовищем. При цьому в контрольних дослідах інгібітор не додавали, в усі інші проби інгібітор додавали у різних концентраціях.

Після визначення швидкості корозії в усіх пробах розраховували коефіцієнт гальмування корозії для всіх вибраних концентрацій інгібітора за формулою

$$J = \frac{V}{V_i} = \frac{V^1}{V_i^1} \quad (2.9)$$

де V , V^1 - швидкість корозії металу у корозійному середовищі у контрольних дослідах, відповідно у г/м^2 год та мм/рік .

V_i , V_i^1 - швидкість корозії металу у корозійному середовищі з інгібітором (відповідно у г/м^2 год та мм/рік .)

Ступінь захисту від корозії розраховували за формулою:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{j}\right) 100, \% \quad (2.10)$$

При проведенні досліджень при заданих температурах стакани з корозійним середовищем та зразками металів витримували у термостаті.

2.3.3 Оцінка ефективності інгібіторів осадковідкладень

Для проведення досліджень використовували водні середовища, описані в табл. 2.1. Як стабілізатори інгібіторів осадковідкладень використовували відомі фосфонові кислоти – ОЕДФК та НТМФК та синтезовані диметилсульфонитфосфінат натрію (ДМСФН) та нітрилооксиетилендиметилфосфонову кислоту (НОЕДМФК).

Контрольні проби води та проби води з інгібітором поміщали в термостат. Там їх витримували при температурі 95°C протягом 4-х-6-ти годин. Інгібітори додавали в дозах від 0,5 до 70 мг/дм^3 .

Контроль ефективності інгібіторів осадковідкладень вели по зміні загальної жорсткості води. Тому жорсткість води визначали у всіх пробах перед нагріванням та після нагрівання.

Стабілізаційний ефект розраховували за формулою:

$$CE = \left(1 - \frac{\Delta \mathcal{J}_i}{\Delta \mathcal{J}}\right), \% \quad (2.11)$$

де $\Delta \mathcal{J}$ – зниження жорсткості в контрольному досліді, мг-екв/дм³;

$\Delta \mathcal{J}_i$ – зниження жорсткості у досліді з інгібітором, мг-екв/дм³.

$$\Delta \mathcal{J} = \mathcal{J}_n - \mathcal{J}_k, \quad (2.12)$$

де \mathcal{J}_n – початкова, а \mathcal{J}_k – кінцева жорсткість розчинів у контрольному досліді, мг-екв/дм³

$$\Delta \mathcal{J}_i = \mathcal{J}_{ni} - \mathcal{J}_{ki}, \quad (2.13)$$

де \mathcal{J}_{ni} та \mathcal{J}_{ki} – відповідно початкова та кінцева жорсткість розчинів у досліді із інгібіторами, мг-екв/дм³

Протинакипний ефект (ПЕ) розраховували за формулою

$$PE = \frac{\mathcal{J}_{ki}}{\mathcal{J}_n} 100, \% \quad (2.14)$$

2.3.4 Методика визначення глибини корозії сталі при роботі гальванопари

При визначенні глибини корозії сталі при роботі гальванопари в умовах експлуатації труб нафтопроводу в лабораторних умовах використано зразки сталі 18Г2Афпс. Було використано 10 зразків циліндричної форми товщиною 6 мм. Зразки позначали Т1–Т10. В якості корозійно активного середовища використовували 3% розчин хлориду натрію.

Металеві зразки мають випуски із припаяного ізольованого холоднотянутого дроту. Сталеві зразки за ізольовані, але мають випуски оголеного металу із одного боку. Дріт припаяно до анодного (оголеної) ділянки і у двох точках за ізольованої (катодної) ділянки. Перед ізоляцією зразки було очищено і зважено на аналітичних вагах. Зразки розміщались у ємності із розчином хлориду натрію у вертикальному положенні при зануренні у розчин лише оголених частин металу.

В процесі експерименту періодично визначали стаціонарні потенціали металевих зразків на анодних та катодних ділянках за допомогою вольтметра. Як

електроди порівняння використовували мідно-сульфатний та хлор-срібний електроди. Точки замірів приведено на рис. 2.1, дані замірів приведено в таблиці 2.2.

Питома електропровідність 3% розчину хлористого натрію була $\gamma = 0,067 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, поляризаційна характеристика зразків металу $b_a = 2 \text{ Ом} \times \text{см}^2$. Час експерименту складав для зразків товщиною 1 мм – 170 год, а товщиною 6 мм – 5328 годин.

Для визначення загальної швидкості корозії даного металу в 3%-ному розчині хлориду натрію було розміщено очищені циліндричні зразки із сталі марки 18Г2Афпс товщиною 1 та 6 мм.

Після закінчення експерименту елементи сталевих зразків вивільнялися від ізоляції і очищали та зважували. Вимірювали товщини зразків на анодних ділянках та самі довжини анодних ділянок. Результати зводили в табл. 2.3

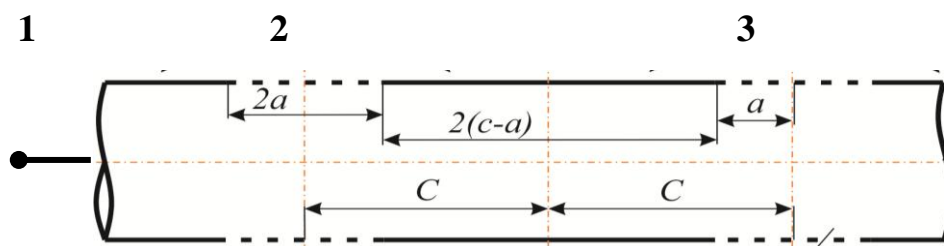


Рисунок – 2.1 Схема місць замірів стаціонарних потенціалів

Таблиця 2.2 – Результати замірів стаціонарних потенціалів металевих труб на анодних і катодних ділянках

№ зразка	Анодна ділянка		Катодна ділянка	
	точка 1	точка 2	точка 3	точка 4
1	2	3	4	
T1	682	-	582	
T2	661, 693, 654, 653, 667	-	550, 657, 674, 603, 559	
T3	668, 667, 665, 664, 661	-	656, 660, 674, 675, 665	
T4	667	-	510	
T5	688, 701, 663, 664, 678	580, 539, 641	614, 635, 600, 639, 616	
T6	676, 706, 665, 671, 665	574, 584, 572	549, 605, 448, 587, 563	
Середні значення	625	581,6	575	
T7	662, 687, 656, 700, 703, 666, 665, 653	-	530, 509, 560, 570, 525, 600, 570, 530	

1	2	3	4
T8	720, 660, 633, 610, 650, 665, 675, 640, 730, 680	-	570, 563, 530, 545, 540, 560, 550, 530, 540
Середні значення	673		555

Ваговий показник корозії визначався за різницею ваги до і після корозійних досліджень за формулою:

$$K_{\text{ваг}} = \frac{g_0 - g_1}{S_0 \tau}, \quad (2.15)$$

де g_0, g_1 – вага сталеві труби до і після корозії, г;

S_0 – площа поверхні аноду, см²;

τ – час проведення дослідження, годин.

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою:

$$i_p = K_{\text{ваг}} \cdot 2,68 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{n}{A}, \quad (2.16)$$

де n – валентність металу, (для заліза $n=2$);

A – атомна маса металу.

2.3.5 Методика визначення впливу ширини ділянки ураження на глибину корозії ділянки сталеві нафтопроводу

Фрагменти сталеві стрижнів діаметром 6 – 16 мм довжиною 350 мм використовували для корозійних досліджень в розчині 3% хлориду натрію. Марка сталі 18Г2Афпс. Очищені зразки сталі покривались ізоляційним матеріалом з двох сторін. Посередені зразк була оголена ділянка. Металеві зразки включались в електричний ланцюг, у якому анодом була оголена ділянка зразка, а катодом – смужка із нержавіючої сталі, що огинали оголене місце на зразку на певній відстані (рис. 2.2). Струм пропускали від потенціостата ПИ – 50 – 1, котрий працював у режимі «гальваностат». Силу струму змінювали в межах 0,03 – 0,80 А, а щільність

струму в межах $0,23 - 0,49 \text{ A/cm}^2$. Час травлення складав 1 годину. Після травлення визначали, при відомій початковій площі анодної ділянки, за відомої ширини ділянки глибину корозії, залишкову товщину стрижня, кінцеву площу анодної ділянки, втрату площі ділянки. Розрахунки наведено в додатку А.

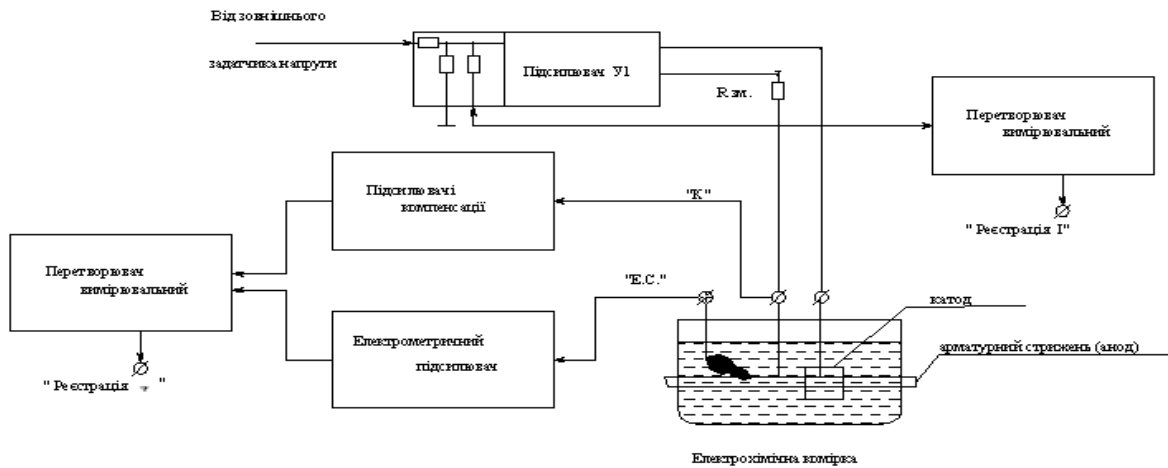


Рисунок – 2.2 Структурна схема роботи потенціостата в режимі «гальваностат» при травленні сталевих призм в 3% розчині NaCl.

2.4 Методи контролю процесів

- жорсткість води визначали комплексоутворюючим титруванням. У водному розчині трилон Б утворює стійкі комплекси при $\text{pH}=10$ з іонами кальцію та магнію [192];
- лужність визначали титруванням проби води розчином сильної кислоти [192];
- концентрацію сульфат-іонів визначали фото колориметричним методом за методикою [193];
- визначення розчиненого кисню у воді проводили за методом Вінклера [193];
- концентрацію іонів заліза визначали фотоколориметрично з сульфосаліциловою кислотою [193];
- визначення хлоридів проводили за методом Мора [193];
- визначення сульфатів проводили методом йодометрії [193];

- проведення корозійних випробувань проводили масометричним методом та методом поляризаційного опору [194].

2.5 Прилади контролю процесів

Для вимірювання фізичних величин використовували наступні прилади:

- зміну оптичної густини розчинів визначали фотоколориметром КФК-2;
- концентрацію Na^+ , K^+ , NH_4^+ , та рН вимірювали іономіром лабораторним И-160МИ;
- заміри маси речовини та металевих зразків – ваги аналітичні електронні Radwag.AS110/C та ваги технічні Jadever ЖКН-1000;
- вимірювання концентрації кисню у воді – прилад SX75/pH/ORD/Cond/DOMeter;
- вимірювання поляризаційного опору – індикатор поляризаційного опору P5126 і двохелектродний датчик (з електродами зі сталі 20) у корозійноіндикаторній установці УК-2;
- вимірювання стандартних потенціалів металевих зразків на анодних та катодних ділянках проводили за допомогою потенціостату ПИ-50-1;
- спектри ІЧ органічних інгібіторів знімали на спектрофотометрі UR-10;
- спектри ПМР органічних інгібіторів зняті на спектрометрі «Tesla BS-847с».

2.6 Математична обробка експериментальних даних

Математичну обробку результатів експериментів проводили за схемою, приведеною у роботах [194, 195].

- Загальну, абсолютну та випадкову похибки вимірювань визначали за схемою, приведеною в роботі [196].
- Для визначення випадкової похибки визначали середнє арифметичне значення вимірювань та середнє арифметичне відхилення вимірювань.
- Обчислення середнього арифметичного значення вимірювання проводили за формулою:

$$- \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.17)$$

- Середнє арифметичне відхилення від істинного або середнього значення розраховували як:

$$- S_n = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n} \quad (2.18)$$

- Для кінцевої вибірки випадкова похибка визначалась за формулою:

$$- \vartheta(x:) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1) \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}} \quad (2.19)$$

- При малому числі спостережень ($n < 20$) використовували поправочні коефіцієнти, отримані на основі розподілу Стьюдента

$$- \vartheta(x:) = \zeta \sqrt{\frac{1}{n(n-1) \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}} \quad (2.20)$$

- де ζ – коефіцієнт Стьюдента, який враховує довірчу ймовірність (p) і кількість вимірювань n , табличні значення.

- При проведенні розрахунків задавались значенням $p=0,95$.

- Невизначена помилка виникає внаслідок неідеальної точності приладів ($\delta_{пр}$), інструментів і датчиків ($\delta_{дат}$), а також при округленні констант і довідкових даних ($\delta_{окр}$), тому дослідно-інструментальну похибку визначали за формулою:

$$- \delta_{ух} = \sqrt{\delta_{дат}^2 + \delta_{пр}^2 + \delta_{окр}^2} \quad (2.21)$$

- Загальна абсолютна похибка експерименту визначалась з урахуванням вимірювань випадкової та інструментальної похибки:

$$- \tau(x) = \sqrt{\theta^2(x_i) + \delta^2(ух)} \quad (2.22)$$

- Відносну похибку визначали як:

$$- \varepsilon_x = \frac{\tau(x)}{\bar{x}} 100, \% \quad (2.23)$$

Результати отримані методом варіаційної статистики при обробці отриманих даних представлені в додатку Б.

Результати математичної обробки експериментальних кривих приведені в додатках Б та В.

Таблиця 2.3 – Результати експериментального дослідження

№ зразка аноду	Довжина анодної ділянки, a_y , см		Товщина зразка, δ , см		Середня глибина корозії, см	Площа корозії, $S = \pi D l / \text{см}^2$	Площа поперечного перерізу виразки, A_y , см^2		Вага, зразка труби до (g_0) і після (g_1) корозії, г		Втрати ваги, ($g_0 - g_1$), г	Ваговий показник корозії, $\text{г/см}^2 \text{ год}$	Швидкість корозії, А/см^2
	до дослід	після дослід	до дослід	після дослід			до дослід	після дослід	до дослід	після дослід			
T1	0,3	0,3	0,081	0,076	0,005	0,076	0,0051	0,0046	0,8609	0,8434	0,0175	0,0013	0,0012
T2	0,3	0,4	0,075	0,067	0,008	0,0942	0,0044	0,00355	0,8700	0,8406	0,0294	0,0018	0,0017
T3	0,3	0,4	0,083	0,075	0,008	0,095	0,0054	0,0045	0,8000	0,7743	0,0257	0,0015	0,0014
T4	0,15	0,18	0,083	0,08	0,0035	0,046	0,0054	0,0051	0,9605	0,9526	0,0079	0,0010	0,00097
T5	1,0	1,0	0,096	0,061	0,035	0,32	0,0072	0,003	1,3194	1,2294	0,09	0,00165	0,006
T6	1,0	1,0	0,089	0,074	0,015	0,32	0,0062	0,0043	1,2895	1,2255	0,064	0,00117	0,00114
T7	0,15	0,15	0,6	0,55	0,05	0,2826	0,2826	0,237	140,0	139,75	0,25	0,00016	0,00013
T8	0,15	0,15	0,6	0,542	0,058	0,2826	0,2826	0,23	139,05	138,81	0,24	0,00014	0,000114
T9	0,15	0,15	0,6	0,53	0,065	0,2826	0,2826	0,22	140,12	139,86	0,26	0,00016	0,00013
T10	0,15	0,15	0,6	0,53	0,065	0,2826	0,2826	0,22	142,08	141,82	0,26	0,00016	0,00013
C1	-	-	0,6	0,6		0,2826	-	-	1,9920	1,9909	0,0011		
C2	-	-	0,104	0,099		5,68	-	-	0,9604	0,9432	0,0172		

Висновки до розділу 2

1. Запропоновано методологію та обґрунтовано методики проведення досліджень, які передбачали застосування як теоретичних так і експериментальних методів, зокрема методи дисперсійного та кореляційно-регресійного аналізу; індикаційні методи; метод математичного моделювання; гравіметричний метод; хімічні та фізико-хімічні та методи ЯМР спектроскопії тощо.
2. В розділі приведені відомості про об'єкти та методи досліджень.
3. Представлені характеристики водних середовищ, ґрунтів в яких досліджено корозійні процеси сталевих нафтопроводів та обладнання при нафтовидобуванні.
4. Описані методи синтезу інгібіторів осадковідкладень та корозії металів, методи оцінки їх ефективності.
5. Представлені методики та методи експерименту щодо неруйнівного визначення швидкості корозії труб нафтопроводів, методики визначення ресурсу нафтопроводів.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ҐРУНТІВ В РЕГІОНАЛЬНОМУ МАСШТАБІ

Магістральні нафтопроводи експлуатуються в природних умовах, головним чином, під землею, тому вони підлягають впливу підземної корозії, яка значною мірою визначається ґрунтовою корозією. Дослідження корозійних властивостей ґрунтів в умовах експлуатації нафтотранспортної системи України, зокрема Полтавської області є особливо доречним, оскільки мережа нафтопроводів є розгалуженою, а ґрунти, в яких вони пролягають, є надзвичайно різноманітними за своїм типом, механічним складом й іншими властивостями. До того ж, узагальнених праць з цього питання, зокрема для Полтавської області, не існує, а їх наявність в комплексі з іншими дослідженнями дасть змогу визначити потенційні небезпечні ділянки місцевості і газопроводів, дозволить попередити виникнення аварійних ситуацій та негативних впливів на довкілля шляхом вчасного вжиття необхідних заходів.

3.1 Аналіз корозійної активності ґрунтів Полтавської області

Ґрунт являє собою складну гетерогенну систему. Неоднорідність ґрунту обумовлює відповідний вплив на процес корозії, але конкретні залежності між характеристиками ґрунту і швидкістю корозії є відносними, оскільки на ґрунтову корозію діє багато факторів одночасно.

Ґрунт, як дуже агресивне середовище, в якому відбувається процес корозії, характеризується різноманітними взаємозв'язаними та динамічними параметрами. Їх складний взаємозв'язок призводить до того, що той чи інший параметр при різному поєднанні може впливати не тільки з різною інтенсивністю, але й змінювати свій напрямок впливу, тобто в одному випадку може прискорювати, а в іншому – гальмувати корозійний процес.

Швидкість корозії залежно від багатьох факторів постійно змінюється, що зумовлює постійну необхідність визначення корозійної активності ґрунтів. Оскільки хімічні і фізичні аналізи ґрунтів є достатньо трудомісткими, економічно і технічно не вигідними, існує та розробляються багато методів визначення корозійності ґрунтів, які у більшості випадків засновуються на питомому опорі ґрунту [197].

Так, корозійну активність ґрунтів для підземних трубопроводів визначають за [198] за питомим опором ґрунту, як найвизначальнішою його характеристикою для оцінки корозійності ґрунту.

Але на протікання корозійних процесів впливає чимало інших факторів, важливість яких не можна недооцінювати. До них відносять:

1. Тип ґрунту
2. Механічний (гранулометричний) склад ґрунту
3. Структура ґрунту
4. Вологість ґрунту
5. Аерація (насичення повітрям) ґрунту і його пористість
6. Хімічний склад ґрунту:
 - вміст водорозчинних солей, іонів SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Na^{2+}
 - вміст органічних речовин (гумусу)
 - вміст азотних речовин (нітратів)
7. Кислотність ґрунту
8. Температура ґрунту
9. Питомий опір ґрунту

Тип ґрунту – це велика група ґрунтів, що характеризуються проявом основного процесу ґрунтоутворення. Типи ґрунтів розділяються на підтипи.

Характерні риси і єдність ґрунтового типу визначаються:

- а) однотипністю надходження органічних речовин і процесів їхнього розкладання і перетворення в гумус;
- б) однотипним комплексом процесів розкладання мінеральної маси і синтезу органо-мінеральних новоутворень;
- в) однотипним характером міграції й акумуляції речовин;

- г) однотипною будовою ґрунтового профілю і характером генетичних горизонтів;
- д) однотипною спрямованістю заходів щодо підвищення і підтримки родючості ґрунтів і меліоративних заходів.

Отже, тип ґрунту відіграє важливе значення при визначенні корозійної активності ґрунтів, оскільки саме тип ґрунту визначає інші параметри і властивості ґрунтів, які є важливими при протіканні процесу корозії.

Ґрунтовий покрив Полтавської області, зокрема і тип ґрунтів, зумовлений помірним континентальним кліматом, лісовою та степовою рослинністю, різноманітністю рельєфу, ґрунтового зволоження та має територіальні відмінності, що дає підстави виділити в області 4 ґрунтово-кліматичні зони.

В *західній лісостеповій зоні* (Гадяцький, Гребінківський, Лохвицький, Лубенський, Оржицький, Пирятинський і Чорнухінський райони) переважають чорноземи глибокі малогумусні, здебільшого легко- та середньоглинисті, поширені опідзолені деградовані суглинкові ґрунти легкого механічного складу і змиті чорноземи, а також сірі опідзолені ґрунти.

В *східній лісостеповій зоні* (В.Багачанський, Глобинський (крім південно-західної частини), Диканський, Зінківський, Котелевський, Миргородський, Полтавський, Решетилівський, Чутівський, Шишацький, Хорольський (крім західної частини) райони) найбільш поширені ґрунти – чорноземи глибокі мало- і середньогумусні середньоглинисті, друге місце за площею займають суглинисті ґрунти і опідзолені чорноземи. В долинах річок – дернові піщані та глинисто-піщані ґрунти. Зустрічаються чорноземно-лучні ґрунти, частково солонцюваті та солончакові.

У *перехідній південній зоні* (Карлівський, Кобеляцький, Козельщинський (південно-східна частина), Кременчуцький (правобережна частина), Машівський і Новосанжарський райони) поширені найбагатші ґрунти Полтавщини – чорноземи типові потужні середньогумусні. Також наявні чорноземи глибокі середньо- та малогумусні легкого або середнього механічного складу, зустрічаються чорноземи солонцюваті.

У південно-західній зоні на солонцюватих ґрунтах (Глобинський (південно-західна частина), Козельщинський (крім південно-східної частини), Кременчуцький (крім правобережної частини), Семенівський, Хорольський (західна частина) райони) ґрунтовий покрив представлений переважно чорноземами глибокими, залишково- і слабосолонцюватими. Іноді зустрічаються засолені, лучні і болотні солонцюваті та солончакові ґрунти.

Ґрунтовий покрив Полтавської області досить строкатий: виділяють 13 типів та 20 підтипів ґрунтів. Найбільш поширеними в області є різних видів чорноземи (майже 2/3 території області, 93 %) і опідзолені ґрунти (сірі лісні, 2,6 %). Серед чорноземів основними є чорноземи типові та звичайні мало- і сереньогумусні на лесових породах (59,5 %) [199 – 210].

Чорноземи і підзоли – є найнебезпечнішими у корозійному відношенні. Так, високу корозійну активність по відношенню до сталей має багатий чорнозем, що містить органічні кислоти, і підзол, в якому сталь кородує в 5 разів швидше, ніж в інших ґрунтах. Торф'яники та ґрунти, забрудненні сміття, вапном, шлаком, також є висококорозійними.

Не дивлячись на те, що штучні та насипні ґрунти зустрічаються дуже рідко, саме вони повинні розглядатися як особливо корозійно-небезпечні.

Середню корозійність мають бідні чорноземи, солончакові і вапнякові ґрунти, що також наявні на Полтавщині, але у меншій мірі [211, 212].

Розглянувши лише типи ґрунтів, видно, що на Полтавщині є умови для розвитку й протікання корозійних процесів на нафтопроводах. Це зумовлює необхідність проведення досліджень корозійної активності ґрунтів області.

Механічний (гранулометричний) склад ґрунту – це відсоткове співвідношення твердих частинок (механічних елементів) різного розміру: фракцій фізичної глини (механічних елементів $< 0,01$ мм) і фізичного піску (механічних елементів $> 0,01$ мм).

Механічний склад ґрунту має важливе значення в ґрунтоутворенні, формуванні родючості ґрунту (накопиченні гумусу) та відображує мінеральний склад ґрунту.

Від механічного складу залежать водні (величина вологоємності), теплові, повітряні, хімічні (зумовлює окислювально-відновлювальні умови) та інші властивості ґрунту.

Тверді частинки ґрунту, хоч і не приймають безпосередньої участі в корозійному процесі, але справляють вплив, на інші параметри, такі як пористість, доступ до металу повітря, вологи і розчинів електролітів, здатність утримувати вологу і водорозчинні солі, характер контакту з поверхнею металу, тобто визначають швидкість і характер корозійних процесів і руйнувань [213].

Аналіз літератури показав, що існує багато класифікацій ґрунтів залежно від вмісту твердих частинок. Так, за однією із них тверда фаза ґрунту в основному складається з 4-х складових: гумусу, піску, пилу та мулу. При їх різному відсотковому вмісті ґрунт має свою характеристику за складом.

Гумус являє собою продукти розкладання органічних речовин, інші складові є осадовими гірськими породами, тобто мінеральними. Пісок швидко пропускає воду, погано її втримує, тому піски часто добре аеруються. Пил містить значну кількість мінералів, які в присутності води можуть розбухати і у такому випадку з'являються нові властивості ґрунту – пластичність і липкість. Мул містить глинисті мінерали, які дуже сильно набухають у воді і майже не пропускають воду та повітря.

Важливою для подальших досліджень корозійносн ґрунтів є класифікація за механічним складом за (табл. 4.1) [214].

Таблиця 3.1 – Класифікація ґрунтів за механічним складом

№ з/п	Назва ґрунту	Вміст частинок розміром менше 0,01 мм, %
1	Глини важкі	80
2	Глини середні і легкі	60-80
3	Суглинки важкі	40-60
4	Суглинки середні	30-40
5	Суглинки легкі	20-30
6	Супіски	10-20
7	Піски	0-10

Для точного визначення гранулометричного складу ґрунту застосовують лабораторні методи. Відповідно до мокрого органолептичного методу зразок

розтертого ґрунту зволожують, перемішують до тістоподібного стану, на долоні роблять кульку і пробують зробити з неї шнур товщиною близько 3 мм, а потім звернути в кільце діаметром 2-3 см. Результати будуть такі:

- пісок – не утворює ні кульки, ні шнура;
- супісок – утворює кульку, розкачати шнур не вдається, утворюються тільки зачатки шнура;
- легкий суглинок – розкачується в шнур, але дуже нестійкий, легко розпадається на частини при розкачуванні або знятті з долоні;
- середній суглинок – утворює суцільний шнур, який можна звернути в кільце з тріщинами й переломами;
- важкий суглинок – легко розкачується в шнур, кільце з тріщинами;
- глина – утворює довгий тонкий шнур, котрий потім легко утворює кільце без тріщин.

Для оцінювання ґрунтів велике значення має зв'язаність, тобто взаємний зв'язок окремих частинок ґрунту. Зв'язаність ґрунту зростає по мірі зменшення розміру окремих частинок. За механічними складом на Полтавщині присутні піщані, глинисто-піщані, легко-, середньо- і важко суглинисті ґрунти.

Піщані ґрунти зустрічаються в заплавах та в прибережних зонах р.Псел, р.Ворскла і р.Оріль, а також на берегах Дніпродзержинського і Кременчуцького водосховищ поблизу м. Комсомольськ і м. Кременчук. Торф'яно-болотні ґрунти та торф'яники низинні є в заплавах річок Оржиця, Удай та Хорол. Легкосуглинисті ґрунти знаходяться в основному на північному заході, важкосуглинисті – на сході. Середньосуглинисті ґрунти займають більшу частину територій області, головним чином центральну. Загалом, в Полтавській області переважають важкі та середні суглинки.

За механічним складом високо корозійними є важкі глинисті ґрунти, які тривалий час утримують вологу, середньокорозійними – легкі глинисті, практично інертними в корозійному відношенні – піщані та піщано-глинисті.

На рис. 3.1 наведено типи та механічний склад ґрунтів Полтавщини через які проходять магістральні нафтопроводи. На основі цих параметрів ґрунтів виконані подальші дослідження.

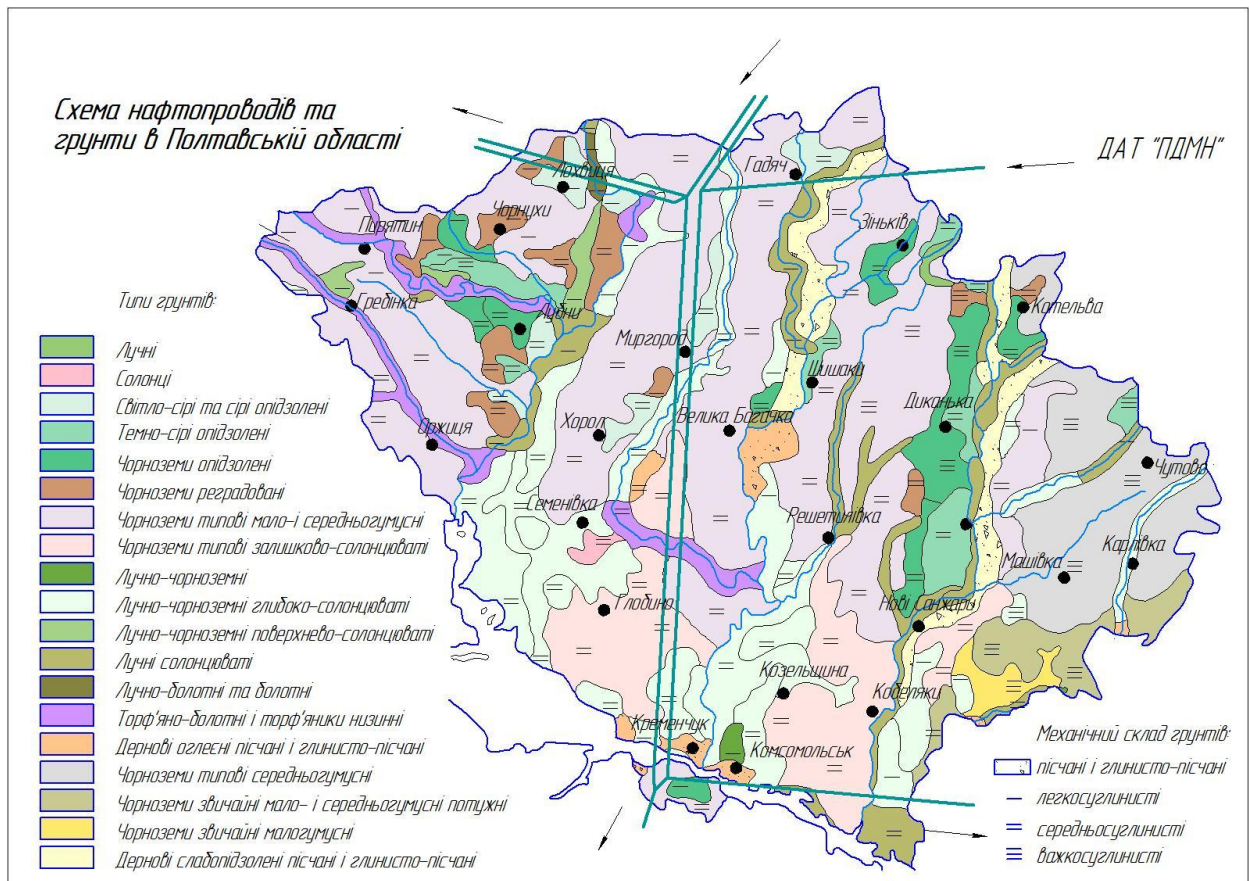


Рисунок – 3.1 Карта корозійної активності ґрунтів Полтавської області із врахуванням їх типу та механічного складу

Аналіз розташування нафтопроводів за даними рис. 3.1, показує, що в Полтавській області магістральні нафтопроводи проходять через різні типи ґрунтів неоднакові за механічним складом. Їх аналіз вказує на те, що можливість протікання корозійних процесів у ґрунтових умовах Полтавщини достатньо великий, оскільки в області на значних територіях наявні ґрунти, які є корозійно-небезпечними. Це чорноземи, підзоли, важкі суглинки, в заплавах річок – торфoviща.

Для характеристики ґрунту як корозійного середовища велике значення має його структура. Структурою ґрунту називають окремі грудки різної форми і величини, на які розпадається ґрунт при механічному впливі. Розрізняють наступні види структур:

- зерниста структура, частки якої мають округлу форму з шорсткою поверхнею діаметром 0,5-5 мм;
- грудкувата структура (при дрібногрудкуватій структурі діаметр часток 0,5-3 мм, а при крупногрудкуватій – 3-5 мм);
- горіхувата структура (частки досить правильної пірамідальної і кубічної форми з гострими ребрами і гладкими гранями діаметром 5-20 мм);
- призматична структура відрізняється витягнутими частками розміром 2-6 см по довжині і 1-4 см по товщині;
- пластинчаста структура розташовується правильними горизонтальними шарами товщиною 1-3 мм;
- безструктурні ґрунти (ґрунти пухкого складення, що здатні у вологому стані спливатися);
- роздільночасткові структури (окремі елементи, стикаючись один з одним, не вступають у взаємне з'єднання, наприклад пісок).

На структуру ґрунту великий вплив мають гумус і вапно, які, як цемент, склеюють в грудочки окремі частинки ґрунту. Сода, навпаки, переводить гумус з твердого стану в рідкий, і внаслідок цього структура руйнується.

Вплив структури на корозійний процес проявляється в тому, що вона утворює твердий скелет – просторову решітку, заповнену повітрям, водою і різними солями, – від якого залежить вміст вологи і газів в ґрунті.

Отже, структура ґрунту, як і механічний склад, визначає цілий ряд фізичних і фізико-хімічних властивостей, які є важливими у корозійному відношенні: це пористість, повітропроникність, здатність утримувати вологу і розчинні солі, характер контакту з поверхнею нафтопроводу тощо [213].

Ґрунтова вода, розчиняючи солі, утворює електроліт. Волога є саме тим електролітом, який при контакті з металом забезпечує протікання процесів корозії. Значить, без вологи корозійний процес не можливий.

Ґрунти являють собою капілярно-пористі, часто колоїдні системи, пори яких заповнені повітрям і вологою. Так, за формою зв'язку води з ґрунтом розрізняють хімічно-зв'язану, фізично-зв'язану і вільну воду.

Хімічно-зв'язана вода входить до складу твердої фази ґрунту, не переміщується, не бере участі у фізичних процесах і у формуванні водного режиму, не випаровується при температурі 100°C.

Фізично-зв'язана вода утримується ґрунтом силами поверхневої енергії. Розрізняють два її шари навколо частинок ґрунту:

1. Міцнозв'язана вода (гігроскопічна) утримується частинками ґрунту з величезною силою, внаслідок чого вода знаходиться в стані, аналогічному твердому тілу. Рух цієї води в ґрунті можливий тільки в пароподібному стані, видалити її з ґрунту вдається тільки нагріванням до 100-105°C.

2. Пухкозв'язана вода (плівчаста) утримується поверхнею частинок ґрунту з меншою силою, тому властивості цієї води мало чим відрізняються від вільної. Може переміщатися і в рідкому стані, в будь-яких напрямках, причому вона рівномірно розподіляється між окремими частинками ґрунту.

Вільна вода заповнює капілярні і великі, некапілярні пори.

Вологість ґрунту зазвичай виражається у відсотках води, що знаходиться в одиниці об'єму, до ваги сухої твердої речовини, що знаходиться в цьому об'ємі. Залежить від таких властивостей ґрунту: гігроскопічності, водопроникності, вологопідйомності, вологоємності, випаровуючої здатності, насиченості водяними парами атмосферного повітря тощо.

Гігроскопічність ґрунту – це здатність ґрунту сорбувати на поверхні своїх часток пари води з навколишнього повітря, залежить від гранулометричного складу ґрунту і вмісту гумусу в ньому.

Водопроникність – це здатність ґрунту пропускати воду зверху вниз, визначається глибиною проникнення води через ґрунт за один і той же проміжок часу. Забезпечує швидке поглинання води ґрунтом. Гарною водопроникністю володіють ґрунти з крупними частинками (галькою, піском з гарною структурою), поганою – важкі глинисті ґрунти.

Зазвичай глини над нафтопроводом є водоізоляційним шаром. Шар глини безпосередньо під нафтопроводом, на пропускаючи воду, створює умови для збирання води і підвищеної вологості. Оскільки нафтопроводи зазвичай

прокладають на глибині не більше 2 м, і лише на найкоротших ділянках – на дещо більшу глибину, оточуючий їх ґрунт буває достатньо зволожений.

Так як водопроникні шари зазвичай знаходяться нижче рівня нафтопроводів, то на вологість, оточуючого трубу, ґрунту починає впливати не лише водопроникність, а й вологоємність – здатність ґрунту утримувати у собі воду. Вимірюється відсотками вологи, яку ґрунт здатний утримувати відносно ваги сухого ґрунту. Залежить від розмірів частинок ґрунту: для супіску в середньому – 25-30 %, для суглинку – 35-45 %, для глини – до 70 %.

Вологість ґрунту може залежати і від водопід'ємності, тобто від здатності ґрунту піднімати воду знизу вгору. Висота підймання є більшою, чим тонші капіляри, тому для глини висота буде більшою, ніж для інших видів ґрунтів. Водопід'ємна здатність забезпечує вологість ґрунту, що оточує нафтопровід, в тому випадку, коли водоносний шар лежить нижче нього.

Для поверхневих шарів ґрунту, в яких зазвичай лежать підземні нафтопроводи, також є важливим випаровуюча здатність ґрунту, тобто швидкість висихання верхнього шару ґрунту, яка залежить від температури і насиченості атмосферного повітря водяною парою. Чим більша випаровуюча здатність, тим більшим буде потік води, що проходить по капілярам з нижніх шарів ґрунту повз нафтопровід до поверхні.

Вплив вологості на швидкість корозії значний. Перераховані характеристики можуть створювати різні умови для розвитку корозії на нафтопроводі.

Так, в абсолютно сухих ґрунтах корозії не повинно бути через відсутність електроліту, необхідного для створення корозійних елементів. Однак, навіть фізично-зв'язана вода, яка завжди присутня в ґрунті, забезпечує виникнення корозійного процесу.

При мінімальній вологості ґрунту швидкість корозії невелика. З підвищенням вологи до 10-12 % швидкість корозії зростає внаслідок збільшення інтенсивності роботи корозійних елементів, зменшення їх опору і збільшення їх розміру. Гранична вологість, що забезпечує максимальну швидкість корозії, залежить від природи ґрунту: для глини і суглинків – близько 10-12 %, для піску – трохи нижче.

Якщо відсоток вологості перевищить зазначену цифру, то максимальна величина швидкості корозії не змінюється до деякої межі. Згідно з роботами А.В.Соловйова, В.Ф. Негреєва і Г.А. Аллахвердієва такою межею можна вважати 20-25 %. При такій вологості насичення ґрунту водою ще не досягає максимуму, зберігається можливість доступу кисню до металу, яка необхідна для підтримання деполяризації і забезпечення постійної швидкості корозії.

Після вказаної межі настає таке насичення ґрунту водою, при якому утворюється суцільний її шар, що різко уповільнює доступ кисню до металу. Швидкість корозії сильно знижується через усунення деполяризації [213].

Загалом, виділяють 5 зон, пов'язаних із залежністю характеру корозії від вологості ґрунту. Наведені вони на рис. 3.2, на якому представлена і карта Полтавщини з цими зонами. Для її побудови було використано такі значення вологості: для піску – 4-10 %, для легкого і середнього суглинку – 18-27 %, для важкого суглинку – 23-40 %, для торфу – 86-94%.

Як бачимо, ґрунти основної частини території Полтавщини мають можливість досягнення максимальної швидкості корозії. Це легко- і середньосуглинисті ґрунти, розташовані майже на всій території області, за винятком західної і північно-західної частини, де наявні важкі суглинки і для яких є можливість зниження швидкості корозії через утворення суцільного шару води, адже вони є погано водопроникними. У заплавах річок Оржиця, Удай і Хорол, де наявні торфовища, можлива постійна невисока швидкість корозії, а у піщаних ґрунтах швидкість корозії може наближатися до максимальної величини.

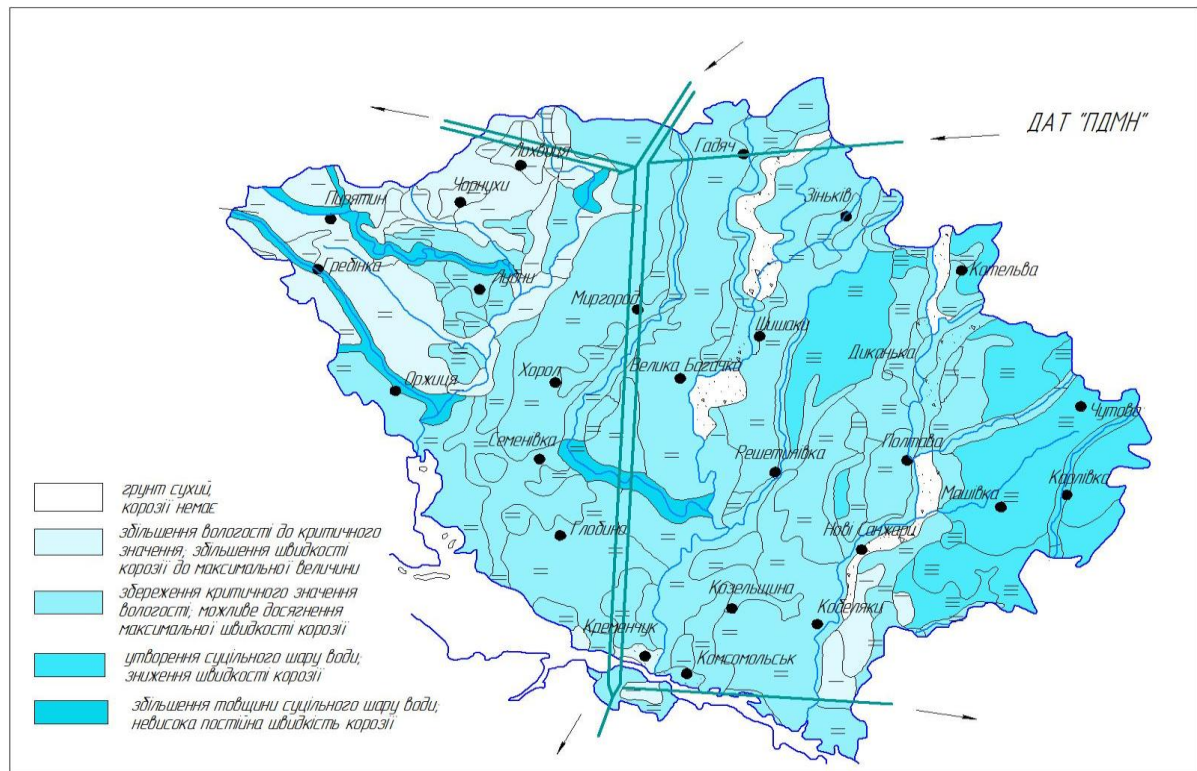


Рисунок – 3.2 Карта корозійної активності ґрунтів Полтавської області з врахуванням їх вологості

Побудована карта є орієнтовною, так як вологість ґрунтів коливається в значних межах в залежності від пори року, частини доби, погодних умов, властивостей ґрунтів та інших факторів.

Втрати маси металу залежно від величини вологості, механічного складу, і кількості солей можуть бути представлені графіками на рис. 3.3 [215].

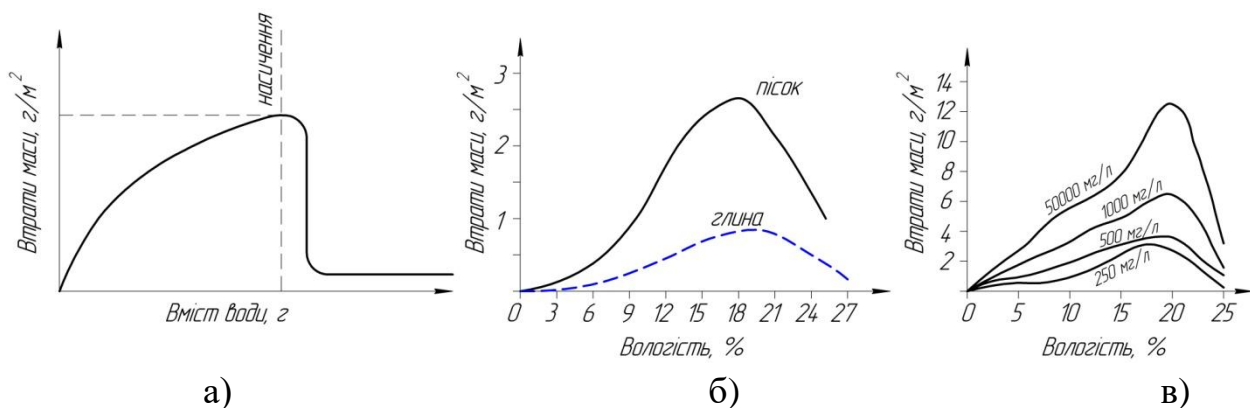


Рисунок – 3.3 Графіки зміни втрати маси металу залежно від кількості води в ґрунті (а), води і механічного складу ґрунту (б), води і вмісту солей в ґрунті (в)

Графік на рис. 3.3 а представляє загальний випадок залежності втрати маси металу трубопроводу від вологості ґрунту за Т. Марковичем: втрати металу є найбільшими при критичному значенні вологості, після чого вони різко зменшуються і стають практично постійними. На другому графіку втрати маси металу є більшими у піщаних ґрунтах, ніж у глинистих, що пояснюється гарною водопроникністю пісків. На останньому графіку зі збільшенням вмісту солей у ґрунті втрати металу зростають, особливо при критичному значенні вологості.

Нафтопроводи Полтавської області також перетинають водні середовища: водосховища та річки. Залежність корозії від деяких показників водних джерел наведена у табл. 3.2 [216].

Таблиця 3.2 – Корозійна активність водного середовища при проходженні через них газопроводів

Вода	Корозійна активність	Вміст органічних речовин, %	pH	Вміст азотних речовин (нітратів), мг/л	Загальна жорсткість
Озерна	Низька	< 20	6,5-7,4	< 10	> 15
Ґрунтова, річна	Середня	21-40	6-6,5 і 7,4-8,2	11-20	14-9
Річна, болотна	Висока	> 40	<6 і > 8,2	> 20	< 8

На швидкість корозії здійснює великий вплив насиченість ґрунту повітрям, або повітроємність ґрунту.

За формою зв'язку повітря з твердою фазою ґрунту розрізняють:

- а) вільне повітря, що заповнює пори ґрунту;
- б) повітря, розчинене у ґрунтовій воді;
- в) повітря, сорбоване твердою фазою ґрунту.

Найбільший вплив на корозійний процес надає саме вільне повітря, вміст якого в ґрунті залежить в основному від його пористості і вологості.

Пористість (повітропроникність) ґрунту впливає на здатність тривалий час зберігати вологу і аерацію. При певній пористості ґрунту вміст у ньому повітря знаходиться в зворотній залежності від кількості води.

Пористість залежить від складу ґрунту, його щільності та вологості. Ґрунти, що добре пропускають повітря, є більш агресивними. Тож за цим показником найбільш агресивними є піщані ґрунти. Якщо трубопровід проходить послідовно в піщаному, а потім в глинистому ґрунті, де умови аерації металевої поверхні дуже різняться, виникають аераційні гальванічні корозійні зони. Поверхня трубопроводу в піщаній зоні буде грати роль катода, в глинистій – анода. Руйнування металу відбуватиметься на анодних ділянках, що мало аеруються, тобто ускладнений доступ кисню до поверхні.

Склад ґрунтового повітря відрізняється від атмосферного в основному підвищеним вмістом вуглекислоти і зниженим вмістом кисню. Крім того, ґрунтове повітря майже завжди насичене парами води.

Вміст кисню та інших газів в ґрунті залишається постійним, незважаючи на безперервний обмін повітрям шляхом дифузії і дихання ґрунту між атмосферою і ґрунтом. Кисень надає особливий вплив при корозії з кисневою деполяризацією, сприяє і мікробіологічним процесам, а в анаеробних умовах спостерігається воднева деполяризація і анаеробна біокорозія. Отже, відсутність повітря не може служити ознакою відсутності корозії. Однак, киснева деполяризація зазвичай значно підвищує швидкість корозії.

З підвищенням вмісту повітря в ґрунті швидкість корозії збільшується тільки до певної межі, оскільки при значній кількості повітря зменшується вологість ґрунту, тому потім швидкість корозії зберігається майже постійною. Вплив розчиненого в електроліті повітря на швидкість корозії ілюструє рис 3.4 [213].

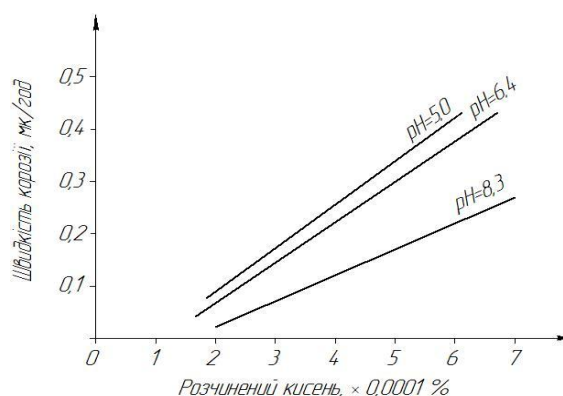


Рисунок – 3.4 Графік швидкості корозії сталі залежно від вмісту кисню і рН ґрунту

Кислотність ґрунтів – це властивість ґрунтів, зумовлена присутністю в ґрунтовому розчині водневих іонів; представляється через рН.

В ґрунтах рН коливається від 3,5 (верхові торф'яники) до 8-9 (солончаки і солонці). Сильно кислі ґрунти мають рН 3,5-4,0, кислі – 4,0-5,0, слабо кислі – 5,0-6,0, нейтральні – 6,0-7,0, лужні – 7,0-8,0, сильнолужні – 8,0-8,5.

Для Полтавщини рН ґрунтів за типами ґрунту подано у табл. 3.3 [217, 218].

Таблиця 3.3 – Значення рН ґрунтів Полтавщини за типами ґрунту

№ з/п	Ґрунти	Значення рН
1	Чорноземи типові мало- і середньогумусні потужні	5, 9-6, 7
2	Чорноземи залишково-солонцюваті потужні; солонцюваті; солончакуваті і осолоділі	6,1-6,9 верхній шар 6, 9-7,2 нижній шар
3	Чорноземи звичайні	6, 3-7, 0
4	Сірі лісові та інші опідзолені ґрунти	5,8-6,2
5	Лучно-чорноземні солонцюваті, місцями осолоділі	6,7-7,4 (7,3-7,6 у горизонті В)*
6	Лучні (в т.ч. солонцюваті) і алювіальні лучні	6,7-7,4 (7,3-7,6 донизу)
7	Лучно-болотні, більшою мірою солонцюваті	7,2
8	Болотні; торфувато- і торфово-болотні	7,1-7,2
9	Торфовища	кислі
10	Дерново-підзолисті	5, 3-6,0

* В – горизонт вмивання (з верхніх шарів сюди надходять ґрунтовий розчин з рештками перегною і глинясті частки), найбільш щільний.

Значення рН ґрунтів для по районах подано у табл. 3.4 [217, 218].

Таблиця 3.4 – Значення рН ґрунтів Полтавщини по районах

Райони	рН
1	2
Великобагачанський, Лубенський, Хорольський	6,5
Гадяцький, Карлівський, Шишацький	6,3
Глобинський	6,6
Гребінківський, Кременчуцький, Решетилівський	6,2
Диканський	6,1
Зіньківський, Машівський, Козельщенський	6,0
Кобеляцький, Новосанжарський, Пирятинський, Чутівський	5,9

Продовж. табл. 3.4

1	2
Котелевський	5,6
Лохвицький, Оржицький	6,4
Миргородський	6,5
Полтавський	5,4
Семенівський	6,8
Чорнухинський	5,8

Корозійна активність ґрунту значною мірою визначається рН, від величини якого залежить стійкість плівок, що виникають на поверхні металу.

При різних інтервалах рН агресивність ґрунтового розчину визначається природою розчинних складових. У межах рН 7-8,5 активна реакція ґрунтів залежить від системи $\text{HCO}_3:\text{CaCO}_3$. Більш лужна реакція звичайно обумовлюється наявністю в ґрунтовому розчині соди. У межах рН 6-7 агресивність ґрунту створюється системою $\text{H}_2\text{CO}_3:\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Значна кислотність пояснюється присутністю в ґрунтовому розчині вугільної кислоти, а максимальна – мінеральних кислот.

Інтенсивна корозія може спостерігатися при різних значеннях рН: у кислих ґрунтах з рН 3-4, в лужних з рН до 14 і в нейтральних з рН = 7. Однак при високих показниках кислотності (рН = 2-3) і лужності (рН = 11-14) завжди спостерігається інтенсивна корозія. При кислотності, близькій до нейтральної (рН=5-8), інтенсивна корозія обумовлюється іншими факторами.

Для більшості ґрунтів значення рН становить 6,0-7,5. Висококорозійними є ґрунти, рН яких сильно відрізняється від даного значення. Оптимальний рН (близько 7) характерний для нейтральних ґрунтів.

Аналіз літератури показав, що корозійну активність ґрунту відносно сталі залежно від значення рН оцінюють неоднозначно.

У таблиці 3.5 подано оцінку корозійної активності ґрунту за В.Д. Тараном, Е. А. Нікітенком та В.Б. Атабековим [211, 212, 216].

У таблиці 3.6 подано оцінку корозійної активності ґрунту за методикою проведення діагностичного обстеження підземних трубопроводів «Газпром», згідно з якою поряд із значеннями рН наводиться вміст хлорид-іонів [219].

Таблиця 3.5 – Корозійна активність ґрунту залежно від значення рН

Ступінь корозійної активності	Значення рН
Низька	6,5-7,4
Середня	5,8-6,5 і 7,4-8,5
Висока	< 5,8 і > 8,5

Таблиця 3.6 – Корозійна активність ґрунту відносно сталі залежно від значення рН і вмісту хлорид-іонів

Ступінь корозійної активності середовища	Значення рН	Вміст СГ, мг/л
Низька	6,5-8,5	<100
Середня	8,5-14	100-200
Підвищена	6,0-6,5	200-300
Висока	6,0	≥300

За даними таблиць 3.4-3.6 побудовано карти корозійної активності ґрунтів Полтавщини залежно від значення рН і вмісту сульфат-іонів (рис. 3.5 і 3.6).

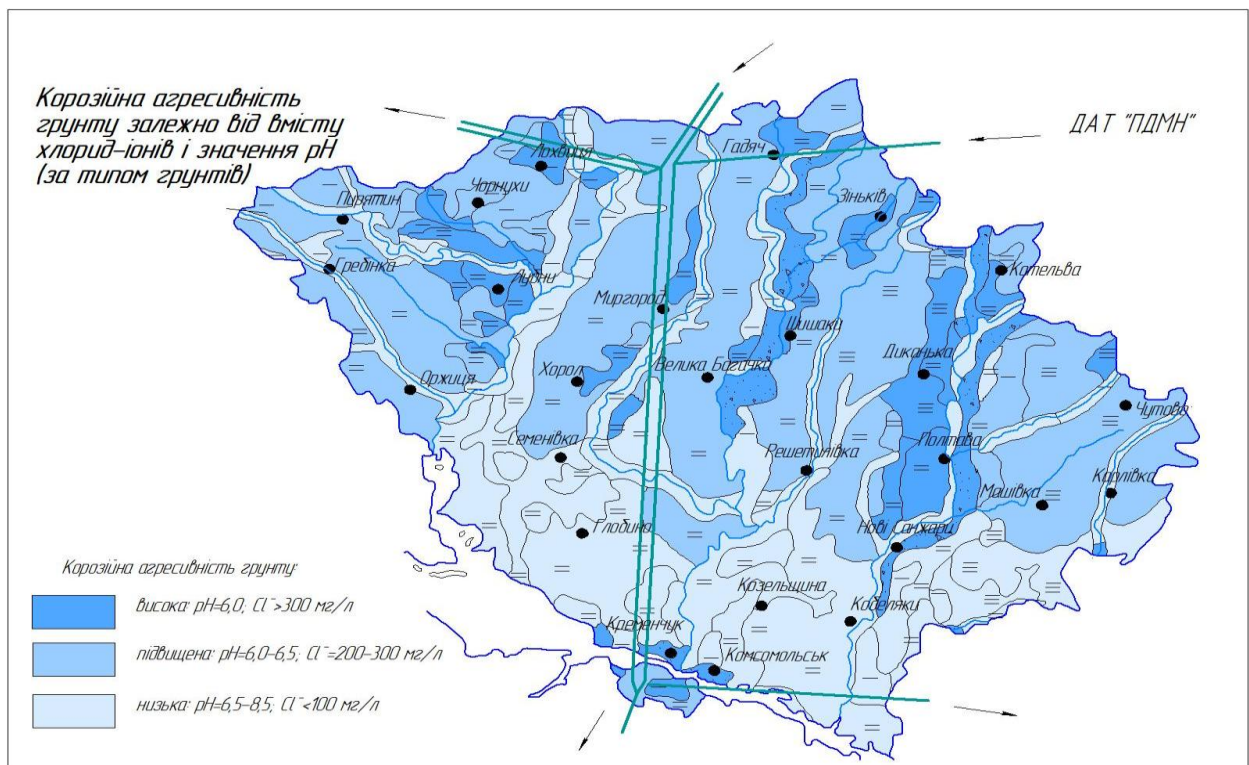


Рисунок – 3.5 Карта корозійної активності ґрунтів Полтавської області з урахуванням рН і вмісту хлорид-іонів у ґрунті

Основна частина ґрунтів (північ, схід, захід і центр області) має підвищену корозійну активність (це чорноземи типові), південна частина, крім правобережжя області, – низьку (чорноземи звичайні, чорноземи залишково-солонцюваті, лучно-чорноземні і лучні ґрунти). Частина області на правому березі Дніпра має підвищену та високу активність ґрунту. Висока активність ґрунтів спостерігається і поблизу річок області (це дерново-підзолисті, опідзолені і торф'яні ґрунти).

Таке розташування корозійної активності ґрунтів знаходить своє відображення і на наступній карті, яка побудована по районах (рис. 3.6).

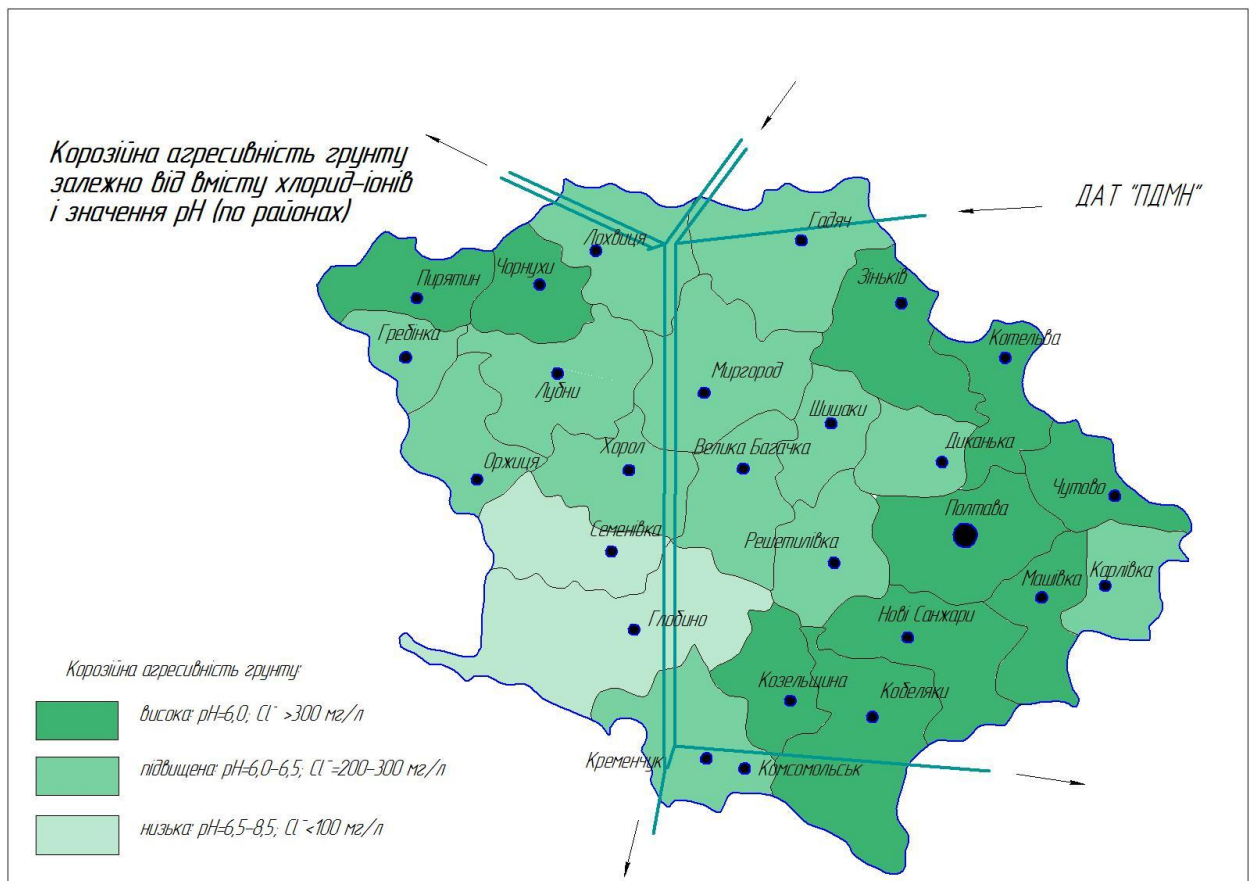


Рисунок – 3.6 Карта корозійної активності ґрунту Полтавської області з урахуванням рН і вмісту хлорид-іонів у ґрунті (по районах)

Високу корозійність мають ґрунти на заході області (Пирятинський і Чорнухівський райони) і ґрунти, що простягнулися на сході області з півночі на південь (Зінківський, Диканський, Чутівський, Новосанжарський, Полтавський і Кобеляцький райони). Ґрунти Семенівського і Глобинського районів (південний

захід) мають низьку корозійну активність, ґрунти інших районів, а це основна частина Полтавщини, – підвищену.

Отже, корозійна активність ґрунту залежно від значення рН і вмісту хлорид-іонів у ґрунті по Полтавській області в основному є підвищеною.

За рис. 3.7 зображено зміну швидкості корозії залежно від рН: найбільшою вона є у дуже кислих ґрунтах, у слабокислих, нейтральних і слаболужних ґрунтах залишається практично постійною, у сильно лужних при рН = 11 різко знижується і потім до рН = 14 поступово також знижується [220].

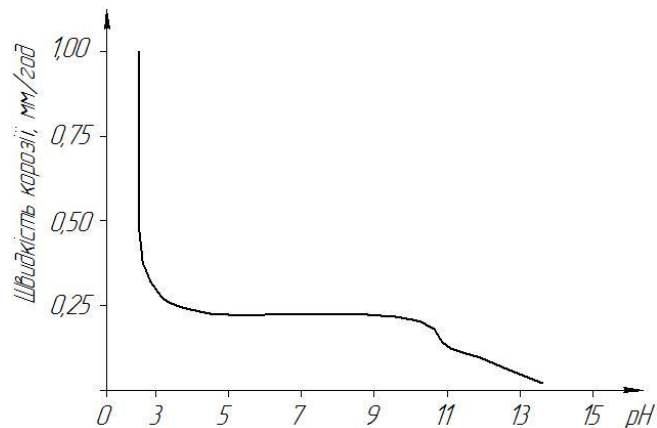


Рисунок – 3.7 Графік зміни швидкості корозії залежно від рН ґрунтового розчину

ґрунт складається з безлічі хімічних сполук і елементів, багато з яких тільки прискорюють корозійний процес.

Вміст водорозчинних речовин, іонів SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ . Для корозії основне значення мають хімічні складові, які є водорозчинними і, значить, можуть визначати властивість ґрунтового розчину – електроліту.

Хоча вміст водорозчинних речовин у ґрунті зазвичай невеликий (не більше 2 %, рідко досягає 5-6 %), але вони відіграють велику роль в утворенні електроліту, створенні його омичного опору і впливають на протікання всього процесу корозії. У ґрунтовій воді зазвичай розчинені мінеральні солі і деякі органічні речовини.

Найбільш широко поширеними мінеральними солями в ґрунті є сульфати, хлориди, карбонати і бікарбонати магнію, калію, натрію і кальцію, рідше – азотнокислі, фосфорнокислі солі цих же металів, також солі заліза. В деяких кількостях зустрічаються певні кислоти, головним чином, органічні і лужні.

Найбільш часто і в значній кількості в ґрунтах містяться вуглекислий кальцій CaCO_3 (його розчинність невисока). Також можуть бути присутні: кислий вуглекислий кальцій $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і вуглекислий магній (та кислий) – їх розчинність невисока; сірчаноокислий кальцій CaSO_4 (зустрічається у вигляді гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; розчинність мала); сірчаноокислі солі (сірчистоокислий кальцій $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 ; усі вони мають велику розчинність), азотнокислий кальцій $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Найбільшою розчинністю володіють: хлорид калію KCl , хлорид натрію NaCl , хлорид магнію MgCl_2 і хлорид кальцію CaCl_2 .

Концентрація водорозчинних речовин у вільній воді залежить від вмісту води і від кількості цих речовин у ґрунті. При низькому вмісті солей зі збільшенням вологості ґрунту концентрація розчину зменшується, а при високому вмісті солей залишається постійною (рис. 3.8, а).

На рис. 3.8, б показано вплив концентрації солі KCl в ґрунтовому розчині на корозію сталі. Як бачимо найбільші втрати маси металу спостерігаються при концентрації солі 0,88 моль/л, після чого втрати стають меншими і поступово вирівнюються.

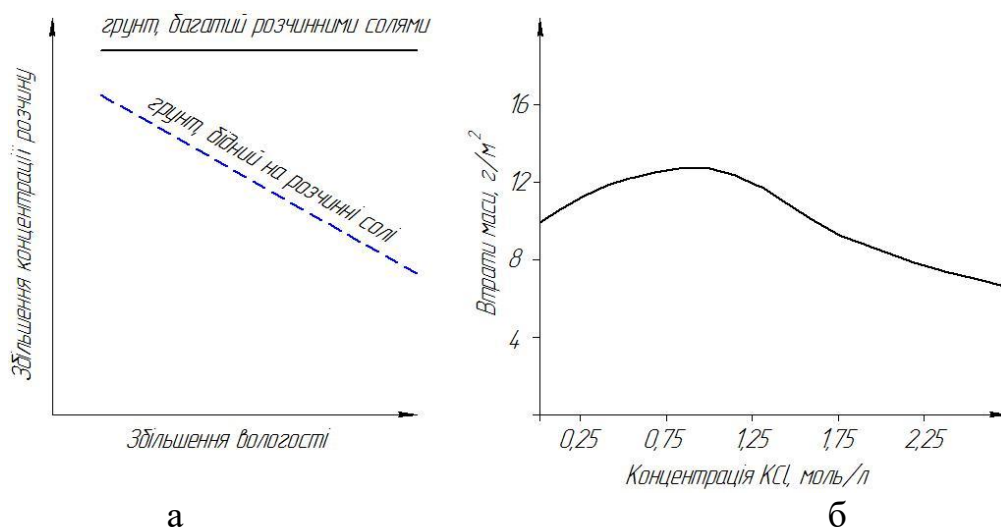


Рисунок – 3.8 Графік зміни складу ґрунтового розчину залежно від вологості ґрунту (а) та зміна втрати маси металу газопроводу залежно від концентрації солі KCl в ґрунтовому розчині (б)

Встановити пряму залежність швидкості корозії від будь-якої складової ґрунту є дуже складною задачею. Однак Притулою В.А, помічено важливість присутності

Cl^- і SO_4^- : з підвищенням вмісту іонів Cl^- і SO_4^- (приблизно понад 0,1%) агресивність ґрунту часто збільшується. Але відомі випадки, коли при дуже високому вмісті хлоридів швидкість корозії була невеликою.

Корозійну активність ґрунту залежно від вмісту хлорид-іону було наведено вище (рис. 3.7), а також побудовано відповідну карту.

Очевидно, також велике значення може мати вміст катіонів Ca^{2+} і Na^+ (за Притулою В.А), так як перший з них входить до складу вапна, а другий – соди. Обидві сполуки надають вплив на водо- і повітропроникність ґрунту, тобто на явище аерації. Так, вміст вапна забезпечує створення окремих грудок, що утворюють структуру ґрунту. Це дозволяє підвищувати її волого- і повітропроникність. Вміст соди руйнує структуру ґрунту, переводячи перегній з твердого стану в рідкий, і цим зменшує її повітропроникність.

Вміст органічних речовин (гумусу). Невід'ємною складовою частиною будь-якого ґрунту є органічна речовина, тобто сукупність живої біомаси й органічних решток рослин, тварин, мікроорганізмів, продуктів їх метаболізму і специфічних новоутворених темнозабарвлених гумусових речовин, що рівномірно пронизують ґрунтовий профіль.

Гумус є найбільш нестабільною складовою ґрунту. Його кількість і склад змінюються залежно від характеру рослинних речовин, залишків тваринного походження і продуктів життєдіяльності мікроорганізмів. Характерна особливість гумусу – міцне зчеплення його з частками ґрунту.

Гумус надає ґранту сірий, а іноді чорний колір. За кольором ґрунту можна грубо визначити вміст гумусу. Так, при 8-15 % гумусу ґрунт має майже чорний колір, при 5-8 % – темно-сірий, при 3-5 % – сірий і при 1-3 % – світло-сірий колір. Ґрунти Полтавщини багаті на гумус, його вміст сягає 10 % (табл.3.8) [218].

Таблиця 3.8 – Вміст гумусу у ґрунтах Полтавщини за типами ґрунтів

Ґрунти	Вміст гумусу, %
1	2
Чорноземи типові мало- і середньогумусні потужні	3,8-6,2
Чорноземи залишково-солонцюваті потужні; солонцюваті; солончакуваті і осолоділі	3,7-4,4

Продовж. табл. 3.8

1	2
Чорноземи звичайні	4,6-5,9
Сірі лісові та інші опідзолені ґрунти	1,5-4,0
Лучно-чорноземні солонцюваті, місцями осолоділі	4,3-5,6
Лучні (в т.ч. солонцюваті) і алювіальні лучні	3,1-5,3
Лучно-болотні, більшою мірою солонцюваті	5,0-5,9
Болотні; торфувато- і торфово-болотні	6,0-10
Торфовища	Торф
Дерново-підзолисті	0,7-1,3

Вміст гумусу у ґрунтах Полтавщини по районах подано у табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Вміст гумусу у ґрунтах Полтавщини по районах

Райони	pH
Великобагачанський, Глобинський, Решетилівський	3,3
Гадяцький, Кобеляцький,	3,0
Гребінківський, Зіньківський, Миргородський, Семенівський, Шишацький	3,4
Диканський	3,7
Карлівський	4,3
Козельщенський, Лубенський,	2,9
Котелевський	3,2
Кременчуцький, Пирятинський,	2,8
Лохвицький, Оржицький	3,1
Машівський	4,4
Новосанжарський, Хорольський	3,6
Полтавський	3,5
Чорнухинський	2,6
Чутівський	4,1

Вплив органічних сполук на ґрунтову корозію полягає в тому, що гумінові кислоти збільшують швидкість корозії (табл. 3.10) [211, 212].

Таблиця 3.10 – Корозійна активність ґрунту залежно від вмісту гумусу

Корозійна активність ґрунту	Вміст органічних речовин (гумусу), %
Низька	Не більше 1
Середня	1- 1,5
Висока	Більше 1,5

Оцінюючи корозійну активність ґрунтів за вмістом гумусу по районах, бачимо, що вона є високою у всіх районах Полтавщини.

Корозійну активність ґрунту залежно від вмісту гумусу за типами ґрунтів показано на рис 3.9.

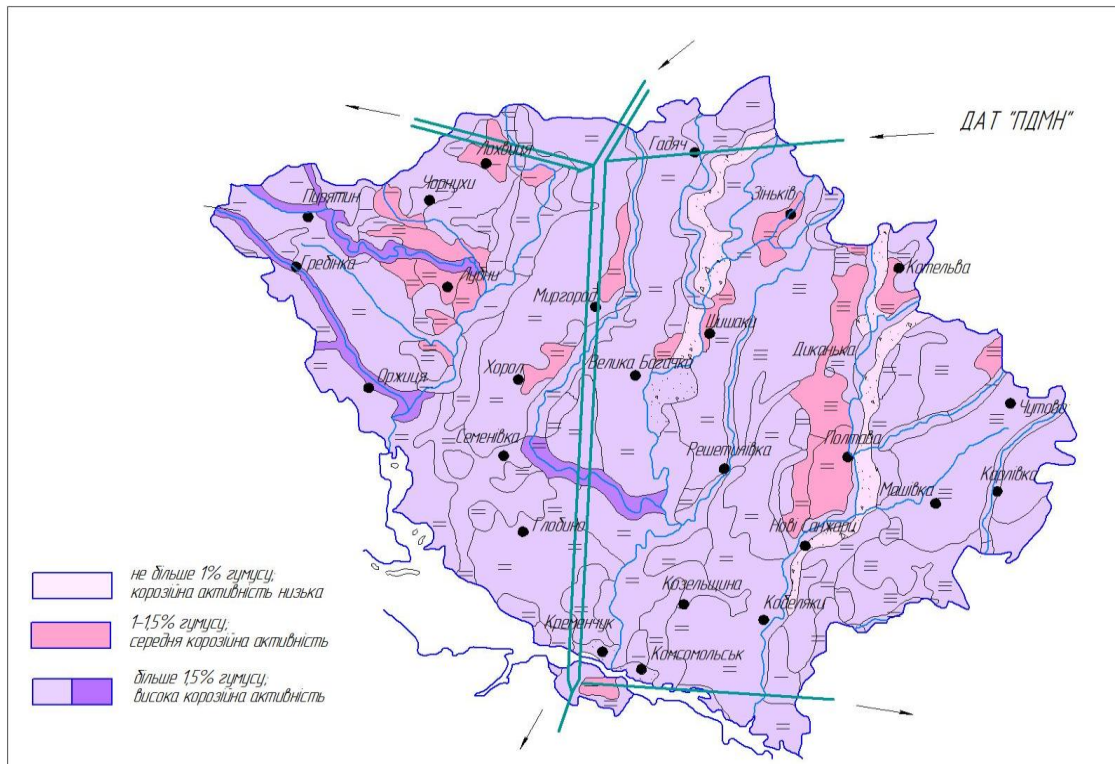


Рисунок – 3.9 Карта корозійної активності ґрунтів Полтавської області залежно від вмісту органічних речовин (гумусу)

Майже по всій території Полтавської області корозійна активність ґрунтів є високою, найвищою – у торф'яних ґрунтах (у заплавах річок Удай, Оржиця і Сула). Середню корозійну активність мають опідзолені ґрунти (в основному біля річок Ворскла, Удай та Хорол), а низьку – дерново-підзолисті, піщаними за механічним складом (біля р. Псел і р. Ворскла).

Вміст азотних речовин (нітратів). Вміст азотних речовин в різних ґрунтах коливається від 0,05 до 0,5 % і залежить від типу ґрунтів, механічного складу і складових гумусу. Вміст мінеральних з'єднань азоту, які приймають участь в живленні рослин, незначний – 1-3%, інша частина азоту (97-99%) міститься у формі складних з'єднань, які в різних ґрунтах з різною швидкістю перетворюються у більш доступні форми.

Враховуючи те, що в ґрунті міститься близько 5 % азоту, за вмістом азоту в ґрунті можна визначити вміст гумусу (вміст азоту у % множать на 20) і, навпаки, за вмістом гумусу в ґрунті можна визначити вміст азоту.

Вміст азотних речовин у ґрунтах Полтавщини в перерахунку від гумусу показано у табл. 3.11.

Таблиця 3.11 – Вміст азотних речовин у ґрунтах Полтавщини за типами ґрунтів

Ґрунти	Вміст азотних речовин, %
Чорноземи типові мало- і середньогумусні потужні	0,19-0,31
Чорноземи залишково-солонцюваті потужні; солонцюваті; солончакуваті і осолоділі	0,18-0,22
Чорноземи звичайні	0,23-0,29
Сірі лісові та інші опідзолені ґрунти	0,08-0,2
Лучно-чорноземні солонцюваті, місцями осолоділі	0,21-0,28
Лучні (в т.ч. солонцюваті) і алювіальні лучні	0,15-0,26
Лучно-болотні, більшою мірою солонцюваті	0,25-0,29
Болотні; торфувато- і торфово-болотні	0,3-0,5
Торфовища	Торф
Дерново-підзолисті	0,03-0,06

Вміст азотних речовин, нітратів, у ґрунтах на контрольних ділянках сільськогосподарських підприємств Полтавщини показано у таблиці 3.12 [218].

Таблиця 3.12 – Вміст азотних речовин у ґрунтах Полтавщини по районах

Райони	Вміст азотних речовин, %	Райони	Вміст азотних речовин, %
1	2	3	4
Великобагачанський	0,001	Машівський	0,001
Гадяцький	0,0004	Миргородський	0,0006
Глобинський	0,001	Новосанжарський	0,002
Гребінківський	0,002	Оржицький	0,005
Диканський	0,0004	Пирятинський	0,002
Зіньківський	0,0004	Полтавський	0,0001
Карлівський	0,0002	Решетилівський	0,0003

Продовж. табл. 3.12

1	2	3	4
Кобеляцький	0,0007	Семенівський	0,0008
Козельщенський	0,0006	Хорольський	0,003
Котелевський	0,0003	Чорнухинський	0,0001
Кременчуцький	0,001	Чутівський	0,0002
Лохвицький	0,003	Шишацький	0,0004
Лубенський	0,001		

Вплив азотних речовин на ґрунтову корозію полягає в тому, що із збільшенням їх кількості корозійна активність ґрунтів зростає (табл. 3.13) [211, 212].

Таблиця 3.13 – Корозійна активність ґрунту залежно від вмісту азотних речовин (нітратів)

Ступінь корозійної активності	Вміст азотних речовин (нітратів), %
Низька	Не більше 0,0001
Середня	0,0001-0,001
Висока	Більше 0,001

Оцінюючи корозійну активність ґрунтів за вмістом азотних речовин у ґрунтах Полтавщини за типами ґрунтів, бачимо що усі ґрунти можна віднести до висококорозійних.

Корозійну активність ґрунту залежно від вмісту азотних речовин по районах показано на рис. 3.13.

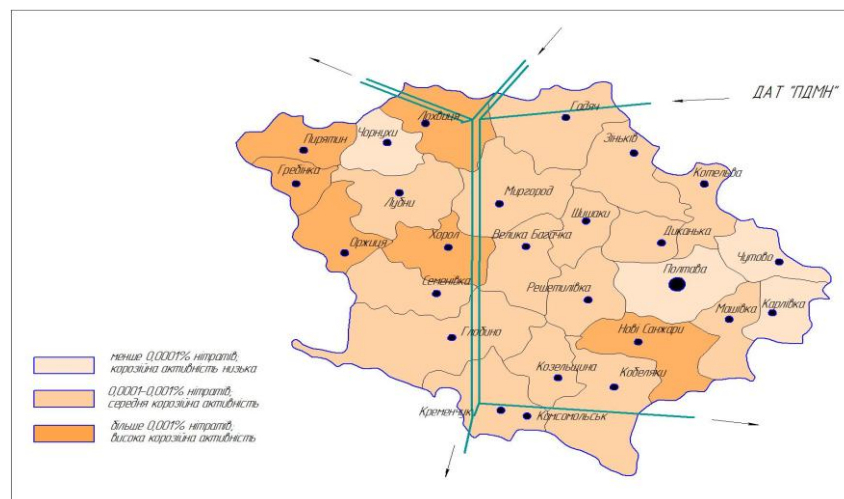


Рисунок – 3.13 Карта корозійної активності ґрунтів Полтавської області залежно від вмісту азотних речовин (нітратів)

Високу корозійність мають ґрунти на заході та південному сході області (Пирятинський, Гребінківський, Оржицький, Хорольський, Новосанжарський і Лохвицький райони) Ґрунти північного заходу і сходу області (Чорнухівський, Полтавський, Чутівський і Карлівський райони) мають низьку корозійну активність. Ґрунти усіх інших районів, а це основна частина Полтавщини, відносяться до підвищеної корозійної активності.

Температура поверхні землі змінюється протягом доби. На глибині 1 м добова температура залишається приблизно постійною. Однак в результаті добового і річного нагріву та охолодження ґрунту все ж виникає різниця в температурі окремих частин нафтопроводів, що веде до різниці потенціалів між його суміжними ділянками і до протікання між ними корозійного струму.

При підвищенні температури від 20°C до 80°C швидкість корозії збільшується в 2,5-3 рази. Як показує статистика корозійних відмов, на перших 5 км від компресорних станцій кількість корозійних відмов у 20 разів більше, ніж на віддаленні від станцій на 100 км. Це пояснюється більш високою температурою нафти на 25-30°C на перших кілометрах на виході зі станції, ніж температура нафти на вході в неї.

Чим менша вологість ґрунту, тим сильніший робить вплив вологопереніс за рахунок потоку тепла від труби в ґрунт, при цьому приелектродна зона зневоднюється, що є причиною уповільнення корозії. Максимум корозійного впливу в залежності від вологості знаходиться у межах 85-95°C.

Отже, при збільшенні температури корозійного середовища, в якому експлуатуються нафтопроводи, анодний і катодний процеси полегшуються. Це призводить до полегшення протікання струму, що в кінцевому результаті збільшує загальну швидкість корозії [221, 222].

На ґрунтову корозію великий вплив здійснює провідність ґрунту, так як контролюючим фактором корозійних елементів великих розмірів часто є опір ґрунту. Провідність є величиною, оберненою електричному опору.

Визначивши електропровідність ґрунту, можна говорити про його ступінь корозійної агресивності для сталі. Виняток становлять водонасичені ґрунти.

Опір ґрунту залежить, головним чином, від її вологості і вмісту водорозчинних солей, а також в деякій мірі і від інших факторів.

Так, опір ґрунту різко зменшується при збільшенні вологості до 30-40 % (рис. 3.9, а), а потім – знижується значно повільніше.

Вплив водорозчинних солей на опір ґрунту значний, проявляється більш різко (рис. 3.9, б). Навіть при незначному їх вмісті опір ґрунту різко зменшується. Із збільшенням вмісту солей легше протікають анодний і катодний електродні процеси, що знижує електроопір.

З наближенням від'ємної температури ґрунту до 0°C опір зменшується і після 0°C вирівнюється і залишається постійно невисоким (рис. 3.9, в) [223].

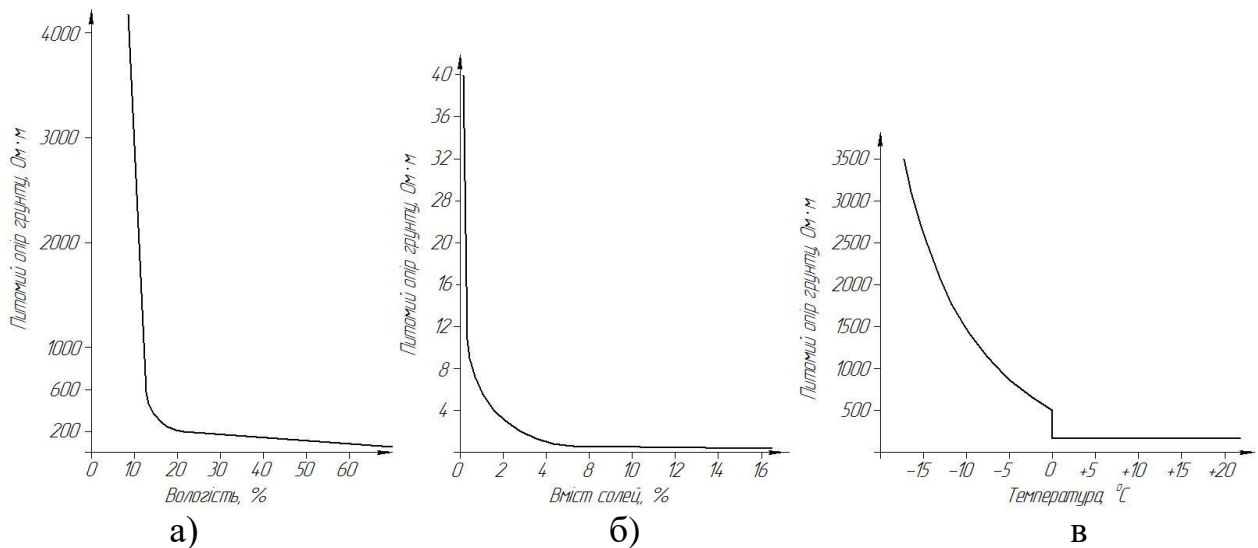


Рисунок – 3.9 Графік зміни питомого електричного опору ґрунту залежно від вологості ґрунту (а), вмісту солей у ґрунті (б) та температури ґрунту (в)

Таким чином, електропровідність ґрунту є важливою характеристикою, яка опосередковано визначає вологість і кількість водорозчинних складових. Тому для характеристики і оцінки корозійної агресивності ґрунту по відношенню до сталі зазвичай наводять його питомий опір, виміряний в польових і лабораторних умовах, та середню щільність катодного току.

Кожен вид ґрунту має своє певне значення електропровідності: від 1/10 до 1000 1/Ом·м. Низькі значення опору відносяться до сильно засолених ґрунтів з великим вмістом води, а високі – до дуже сухих. Якщо ґрунт піщаний, то його опір сильно

зростає, оскільки такий ґрунт погано тримає воду і є більш пухкий [213, 224].
Величини питомого опору ґрунтів наведені у табл. 3.14.

Таблиця 3.14 – Величини питомого опору ґрунтів

Середовище	Питомий електричний опір ґрунту, Ом·м		
Ґрунт	При вологості 10-20 %	Межа коливання	Значення для приблизних розрахунків
Пісок	700	400-700	700
Супісок	300	150-400	300
Суглинок:	100	40-150	100
- легкий	-	-	150
- середній	-	-	100
- важкий	-	-	50
Глина	40	8-70	40
Чернозем	30	9-53	30
Торф	20	10-30	20
Кам'янистий	-	500—800	-
Вода:			
- річкова	-	10—100	80
- водоймищ	-	40—50	50
- струмкова	-	10—60	60
- ґрунтова	-	20—70	50

Між опором ґрунту і небезпечністю корозії в певних межах існує пряма залежність: чим менший опір, тим більша можливість корозії (табл. 3.15) [225].

Таблиця 3.15 – Корозійна активність ґрунту по відношенню до вуглецевої і низьколегованої сталі за питомим електричним опором

Корозійна агресивність ґрунту	Питомий електричний опір ґрунту, Ом·м	Середня щільність катодного току, А/м ²
Низька	більше 50	від 0,05 включ.
Середня	від 20 до 50 включ.	Від 0,05 до 0,20 включ.
Висока	до 20	більше 0,20

За даними таблиць 3.13 і 3.14 побудовано карту корозійної агресивності ґрунту залежно від його питомого електричного опору (рис. 3.10).

Ґрунти основної частини території Полтавщини мають низьку корозійну активність за питомим електричним опором. Це піщані, легко- і середньосуглинисті ґрунти, розташовані майже на всій території області, за винятком західної і північно-західної частини, де наявні важкі суглинки і для яких корозійна активність є середньою. У заплавах річок Оржиця, Удай і Хорол, де наявні торфовища, корозійна активність ґрунтів є високою.

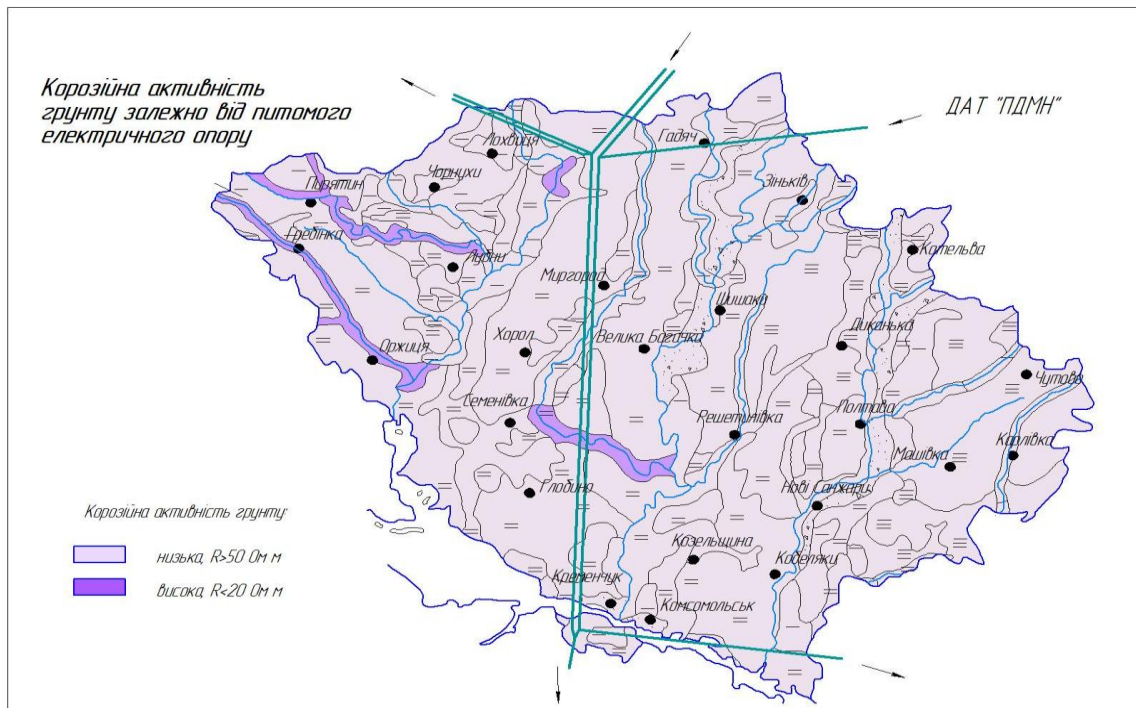
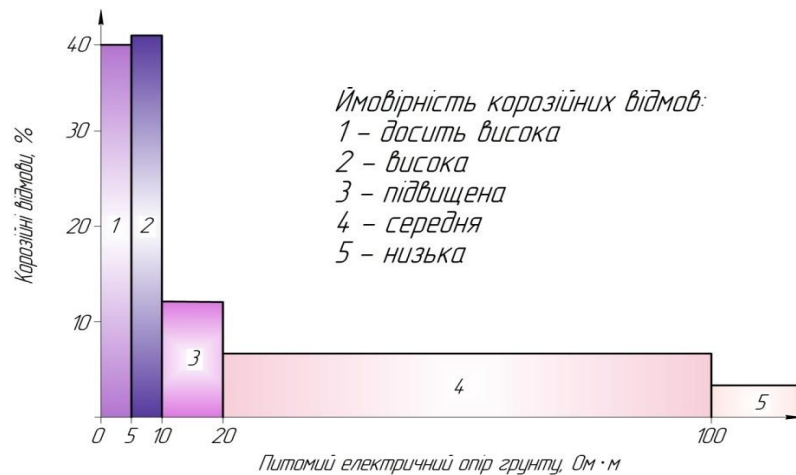


Рисунок – 3.10 Карта корозійної активності ґрунтів Полтавської області з урахуванням їх питомого електричного опору

Для ефективного протикорозійного захисту і вибору її оптимальних параметрів необхідно знати і кількісну характеристику швидкості корозії. Аналіз корозійних відмов є величиною ймовірнісною (рис. 3.11) [226].

Найбільша кількість відмов припадає на нафтопроводи, що прокладені в ґрунтах з питомим опором менше 10 Ом м , тобто в ґрунтах високої і дуже високої корозійної активності, як правило, сильно засолених вологих чи періодично зволжених. Кількість корозійних відмов зі зниженням корозійної активності ґрунтів зменшується. Але, оскільки ґрунт – гетерогенна система, навіть у ґрунтах з низькою корозійною активністю, що мають питомий опір більше 100 Ом м , можуть бути включення, які збільшують корозійну агресивність. Так, на корозійну активність

грунтів і їх питомий опір впливають багато факторів, наприклад, будівництво трубопроводів, застосування хімічних добрив. В результаті ґрунти, що вважалися корозійно-безпечними, можуть перейти, навпаки, в корозійно-небезпечні.



Рисунок– 3.11 Зміна корозійних відмов нафтопроводу залежно від питомого електричного опору ґрунту

Підземна корозія може викликатися життєдіяльністю мікроорганізмів. З мікроорганізмів, що беруть участь у процесах корозії, велику роль відіграють сульфатовідновлюючі бактерії типу *Sporovibrio desulfuricans* (найбільш поширені у природі), тіосульфатоокиснюючі типу *Thiobacillus thioparus*, сіркобактерії типу *Thiobacillus thiooxidans*, залізопоживаючі типу *Gallionella ferruginea*, водозв'язуючі типу *Hydrogenomonas flava*, залізні бактерії типу *Crenothrix* і *Leptothrix* і нітратовідновлюючі типу *Thiobacillus denitrificans*.

Деякі бактерії і грибки можуть мати непрямий вплив на корозійний процес; вони утворюють на поверхні металу, що змочується водою, мікробіологічну плівку, яка сприяє виникненню концентраційних елементів.

В ґрунтових умовах часто спостерігається анаеробна корозія, що викликана життєдіяльністю анаеробних бактерій, які живуть за рахунок розщеплення різних хімічних з'єднань. Стають найбільш активними весною. Це підтверджується виявленням сильної корозії в ці періоди року.

У природі найбільш широко поширені сульфатовідновлюючі бактерії, невидимі неозброєним оком. Найбільш сприятливе середовище для їх розвитку: ґрунт з рН =

5-9 (оптимально 6-7,5), 25-30°C, питомий опір 5-200 Ом·м. Розвиток цих бактерій стимулює чорний мул і залишки розкладання рослинного або тваринного світу. У результаті дії цих бактерій утворюється сірководень, який, з'єднуючись із залізом, утворює сірчисте залізо.

Сіркобактерії окислюють сірку або відновлюють неорганічні сірчані сполуки з утворенням сірчаної кислоти.

Життєдіяльність залізних бактерій полягає в споживанні іонів заліза або марганцю і переробці їх разом з киснем, що супроводжується виділенням в якості продуктів корозії нерозчинного гідрату окису заліза. Для розвитку бактерій вода повинна містити незначні кількості вільного газоподібного кисню і солей заліза та марганцю.

Водневозв'язуючі бактерії відіграють роль каталізаторів, активізуючи дію кисню. Найбільш сприятливим середовищем для них є вода з рН більше 7 і значним вмістом органічних речовин.

Мікроорганізми змінюють хімічний склад середовища, що оточує трубопровід, і активізує електрохімічні реакції, які пришвидшують корозію.

Таким чином, вплив біологічного фактора на корозійний процес може проявлятися як шляхом безпосередньої дії на метал продуктів, що виробляються мікроорганізмами, так і шляхом полегшення деполяризації. Деякі бактерії утворюють на металі плівки, які сприяють виникненню корозійних елементів диференціальної аерації.

Ступінь небезпеки біокорозії встановлюють бактеріологічним аналізом зразків ґрунту, який дозволяє виявити перераховані вище мікроорганізми.

[213, 222, 224].

3.2 Експериментальні дослідження оцінки впливу вологості на загальну ґрунтову корозію металу трубопроводу

Тип ґрунту, його вологість, повітряпроникненість та інші показники суттєво впливають на показник загальної ґрунтової корозії. Для аналізу зміни вологості ґрунту за глибиною проведено відповідні експериментальні дослідження.

Відібрано проби ґрунту на територіях трьох районів (м. Комсомольськ, Глобинський та Зіньківський р-ни) Полтавської області, в районі прокладання нафтопроводів, на різних глибинах: 5, 25, та 60 см від поверхні землі.

Визначення вологості ґрунту проводилося термостатичним методом, як описано у розділі 2.

Сутність термостатичного методу визначення вологості ґрунту полягає у визначенні кількості води, яку видаляють із нього висушуванням при температурі 100-105 °С до постійної ваги. Результати визначення вологості наведені у таблиці 3.16.

Таблиця 3.16 – Результати експериментального визначення вологості ґрунту

Показник	Перший район			Другий район			Третій район		
	5 см	25 см	60 см	5 см	25 см	60 см	5 см	25 см	60 см
Вологість, %	10,13	10,99	11,13	14,69	15,08	17,3	9,5	10,49	11,43

Результати аналізу проб ґрунту на вказують на те, що цей показник суттєво впливає на ступінь ґрунтової корозії. Головним таким чинником є підвищена вологість та здатність ґрунту пропускати повітря у великих кількостях, що призводить до виникнення катод-анодних ділянок і збільшення корозійної активності.

При вологості ґрунту 9,0% – 10,0% спостерігається різка поляризація анодного процесу, тобто уповільнення процесу корозії. Підвищення вологості супроводжує деполаризацію – підвищення швидкості корозії.

Для встановлення зв'язку між глибиною відбору проб та вологістю (вмістом кисню) у районах залягання магістральних нафтопроводів проведено регресивний аналіз. Для аналізу застосоване лінійне рівняння регресії:

$$Y = a + bx, \quad (3.1)$$

де x – глибина відбору проб, см;

Y – значення вологості (вмісту кисню) у пробі ґрунту, %.

Параметри рівняння регресії визначаються методом найменших квадратів, основа якого – мінімізація суми квадратів відхилень емпіричних значень « y » від теоретичних « Y »:

$$\sum (y - Y)^2 \rightarrow \min. \quad (3.2)$$

Відомо, що значення параметрів a і b , при яких мінімізується сума квадратів відхилень, визначається із системи нормальних рівнянь:

$$\sum y = na + b \sum x, \quad (3.3)$$

$$\sum xy = a \sum x + b \sum x^2. \quad (3.4)$$

Розв'язавши цю систему, знаходимо значення параметрів:

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - \sum x \sum x}, \quad (3.5)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}. \quad (3.6)$$

Порядок обчислення параметрів лінійної регресії зв'язку між глибиною відбору проб і значенням вологості, значення взаємозв'язаних ознак та необхідні для розрахунків параметри представлені в таблиці 3.17. Обчислення коефіцієнтів регресії та перевірка їх значущості проведені за допомогою t -критерію Стьюдента.

Таблиця 3.17 – Обчислення коефіцієнтів регресії для показника вологості

№ проби	Глибина відбору проби, см x	Вологість проби, % y	xy	x^2	Y	$y - Y$	$(y - Y)^2$	$y - \bar{y}$	$(y - \bar{y})^2$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Район відбору проб № 1									
1.1	5	11,1	55,5	25	-11,54	22,64	510,76	0,35	0,1125
1.2	5	9,3	46,5	25	-11,54	20,84	432,64	-1,45	2,1025
1.3	5	10	50	25	-11,54	21,54	462,25	-0,75	0,5625
2.1	25	11,06	276,5	625	-24,26	35,32	1247,5	0,31	0,0961
2.2	25	11,3	282,5	625	-24,26	35,56	1246,5	0,55	0,3025
2.3	25	10,62	265,5	625	-24,26	34,88	1216,6	-0,13	0,0169
3.1	60	12	720	3600	-29,86	41,86	1752,2	1,25	1,5625
3.2	60	11,3	678	3600	-29,86	41,16	1694,1	0,55	0,3025

Продовж. табл. 3.17

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.3	60	10,1	606	3600	-29,86	39,96	1596,8	-0,65	0,4225
Всього	270	96,78	2980,5	12750	-197	293,8	10159	0,03	5,48
$b = \frac{9 \cdot 2980,5 - 270 \cdot 96,78}{9 \cdot 12750 - 270 \cdot 270} = 0,637 \quad a = 10,75 - (0,637 \cdot 30) = -8,36 \quad Y = -8,36 - 0,637x$ $\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - \bar{y})^2 = \frac{1}{9} \cdot 5,48 = 0,61 \quad \sigma_e^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - Y)^2 = \frac{1}{9} \cdot 10159 = 1128,8$ $\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n x^2 - \bar{x}^2 = \frac{1}{9} \cdot 72900 - 30^2 = 7200 \quad M_b = \sqrt{\frac{\sigma_e^2}{\sigma_x^2(n-m)}} = \sqrt{\frac{1128,8}{7200(9-2)}} = 0,15$ $t = \frac{b}{M_b} = \frac{0,637}{0,15} = 4,25$									
Район відбору проб № 2									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4.1	5	14,6	73	25	-14,75	29,35	861,4	-1,1	1,21
4.2	5	14,78	73,9	25	-14,75	29,53	872	-0,92	0,846
4.3	5	14,69	73,45	25	-14,75	29,44	866,7	-1,01	1,02
5.1	25	15,5	387,5	625	-32,15	47,65	2270,5	-0,2	0,04
5.2	25	15	375	625	-32,15	47,15	2223	-0,7	0,49
5.3	25	14,73	368,25	625	-32,15	46,88	2197,7	-0,97	0,94
6.1	60	19	1140	3600	-62,6	81,6	6658,5	3,3	10,89
6.2	60	16,6	996	3600	-62,6	79,2	6272,6	-0,9	0,81
6.3	60	16,4	984	3600	-62,6	79	6241	0,7	0,49
Всього	270	141,3	4471,1	12750	385,5	469,8	28463	0	16,74
$b = \frac{9 \cdot 4471,1 - 270 \cdot 141,3}{9 \cdot 12750 - 270 \cdot 270} = 0,87 \quad a = 15,7 - (0,87 \cdot 30) = -10,4 \quad Y = -10,4 - 0,87x$ $\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - \bar{y})^2 = \frac{1}{9} \cdot 16,74 = 1,86 \quad \sigma_e^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - Y)^2 = \frac{1}{9} \cdot 28463 = 3162,6$ $\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n x^2 - \bar{x}^2 = \frac{1}{9} \cdot 72900 - 30^2 = 7200 \quad M_b = \sqrt{\frac{\sigma_e^2}{\sigma_x^2(n-m)}} = \sqrt{\frac{3162,6}{7200(9-2)}} = 0,06$ $t = \frac{b}{M_b} = \frac{0,87}{0,06} = 14,5$									
Район відбору проб № 3									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7.1	5	10,79	53,95	25	9,28	1,15	2,28	0,32	0,1
7.2	5	9,09	45,45	25	9,28	-0,19	0,036	-1,38	1,9
7.3	5	8,62	43,1	25	9,28	-0,66	0,44	-1,85	3,42
8.1	25	11	275	625	8,6	2,4	5,76	0,53	0,28
8.2	25	10,17	254,25	625	8,6	1,57	2,46	-0,3	0,09
8.3	25	10,31	257,75	625	8,6	1,71	2,92	-0,16	0,026
9.1	60	11,27	676,2	3600	7,41	3,86	15	0,8	0,64
9.2	60	10,84	650,4	3600	7,41	3,43	11,76	0,37	0,137
9.3	60	12,17	730,2	3600	7,41	4,76	22,66	1,7	2,89
Всього	270	94,26	2986,3	12750	75,87	18,39	63,3	0,03	9,48

$$b = \frac{9 \cdot 2986,3 - 270 \cdot 94,26}{9 \cdot 12750 - 270 \cdot 270} = 0,034 \quad a = 10,47 - (0,034 \cdot 30) = 9,45 \quad Y = 9,45 - 0,034x$$

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - \bar{y})^2 = \frac{1}{9} \cdot 9,49 = 1,05 \quad \sigma_e^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - Y)^2 = \frac{1}{9} \cdot 63,3 = 7,03$$

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n x^2 - \bar{x}^2 = \frac{1}{9} \cdot 72900 - 30^2 = 7200 \quad M_b = \sqrt{\frac{\sigma_e^2}{\sigma_x^2(n-m)}} = \sqrt{\frac{7,03}{7200(9-2)}} = 0,012$$

$$t = \frac{b}{M_b} = \frac{0,034}{0,012} = 2,8$$

Лінійний кореляційний аналіз дозволяє встановити наявність лінійного зв'язку між змінними величинами за їхнім абсолютним значенням. Формула розрахунку коефіцієнта кореляції побудована таким чином, що якщо зв'язок між ознаками має лінійний характер, коефіцієнт Пірсона точно встановлює ступінь цього зв'язку.

Для розрахунку коефіцієнта кореляції користуються формулою:

$$r_{xy} = \frac{n \times \sum (x_i \times y_i) - (\sum x_i \times \sum y_i)}{\sqrt{[n \times \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \times [n \times \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (3.7)$$

У таблиці 3.18 наведені розрахунки коефіцієнтів кореляції при оцінці залежності між глибиною відбору проб та вологістю ґрунту.

Таблиця 3.18 – Результати розрахунку коефіцієнтів кореляції

№ проби	Глибина відбору проби, см x	Вологість проби, % y	xу	x ²	y ²
1	2	3	4	5	6
Район відбору проб № 1					
1.1	5	11,1	55,5	25	123,21
1.2	5	9,3	46,5	25	86,49
1.3	5	10	50	25	100
2.1	25	11,06	276,5	625	122,3
2.2	25	11,3	282,5	625	127,7
2.3	25	10,62	265,5	625	112,8
3.1	60	12	720	3600	144
3.2	60	11,3	678	3600	127,7
3.3	60	10,1	606	3600	102,01
Всього	270	96,78	2980,5	12750	1046,21
$r_{xy} = \frac{9 \cdot 2980 - 270 \cdot 96,78}{\sqrt{(9 \cdot 12750 - 270^2) - (9 \cdot 1046,21 - 96,78^2)}} = 0,46$					

Продовж. табл.3.18

1	2	3	4	5	6
Район відбору проб № 2					
4.1	5	14,6	73	25	213,16
4.2	5	14,78	73,9	25	218,4
4.3	5	14,69	73,45	25	215,8
5.1	25	15,5	387,5	625	240,25
5.2	25	15	375	625	225
5.3	25	14,73	368,25	625	217
6.1	60	19	1140	3600	361
6.2	60	16,6	996	3600	275,56
6.3	60	16,4	984	3600	269
Всього	270	141,3	4471,1	12750	2235,17
$r_{xy} = \frac{9 \cdot 4471,1 - 270 \cdot 141,3}{\sqrt{(9 \cdot 12750 - 270^2) - (9 \cdot 2235,15 - 141,3^2)}} = 0,83$					
1	2	3	4	5	6
Район відбору проб № 3					
7.1	5	10,79	53,95	25	116,4
7.2	5	9,09	45,45	25	82,6
7.3	5	8,62	43,1	25	74,3
8.1	25	11	275	625	121
8.2	25	10,17	254,25	625	103,4
8.3	25	10,31	257,75	625	106,3
9.1	60	11,27	676,2	3600	127
9.2	60	10,84	650,4	3600	117,5
9.3	60	12,17	730,2	3600	148,1
Всього	270	94,26	2986,3	12750	996,6
$r_{xy} = \frac{9 \cdot 2986,3 - 270 \cdot 94,26}{\sqrt{(9 \cdot 12750 - 270^2) - (9 \cdot 996,6 - 94,26^2)}} = 0,76$					

Виходячи із значень коефіцієнтів кореляції, можна стверджувати про наявність позитивної кореляції між глибиною відбору проби та вологістю ґрунту, оскільки підвищення рівня однієї змінної супроводжується підвищенням рівня іншої. Це й спостерігається у експерименті – зі збільшенням глибини відбору проб збільшується вологість ґрунту.

Зміна вологості ґрунту за глибиною залягання трубопроводу активізує утворення макрогальванічних пар й початок розвитку локальної електрохімічної корозії на ділянці сталевго нафтопроводу.

3.3 Визначення швидкості корозії сталі в середовищі ґрунту

Для кількісної оцінки впливу типу ґрунту на швидкість корозії сталі використано гравіметричний метод (розділ 2).

Результати досліджень наведено в таблиці 3.19 та на діаграмах 3.12 – 3.13.

Таблиця 3.19 – Результати розрахунків швидкості орозії сталі в ґрунтах в вагових показниках $K_{ваг}$, глибинних показниках, $K_{г}$, та струмовому показнику I

$g_0, г$ вага до корозії	$g_1, г$ вага після корозії	Тип ґрунту	Вологість ґрунту	$K_{ваг}$, $г/см^2рік$	$K_{г}$, $мм/рік$	I , $A/см^2$
43,06255	42,8643	Торф	66%	7,44718 E-06	7,42599 E-06	7,25762 E-10
11,14025	11,0324	Чорнозем	27%	7,25383 E-06	7,23319 E-06	7,06919 E-10
28,4043	28,2716	Глина	12%	7,91509 E-06	7,89257 E-06	7,71362 E-10
44,23605	43,78045	Торф	63%	1,81166 E-05	1,80651 E-05	1,76555 E-09
16,85685	16,7014	Чорнозем	23%	9,56281 E-06	9,5356 E-06	9,31939 E-10
29,51645	29,27305	Глина	17%	1,21051 E-05	1,20707 E-05	1,1797 E-09

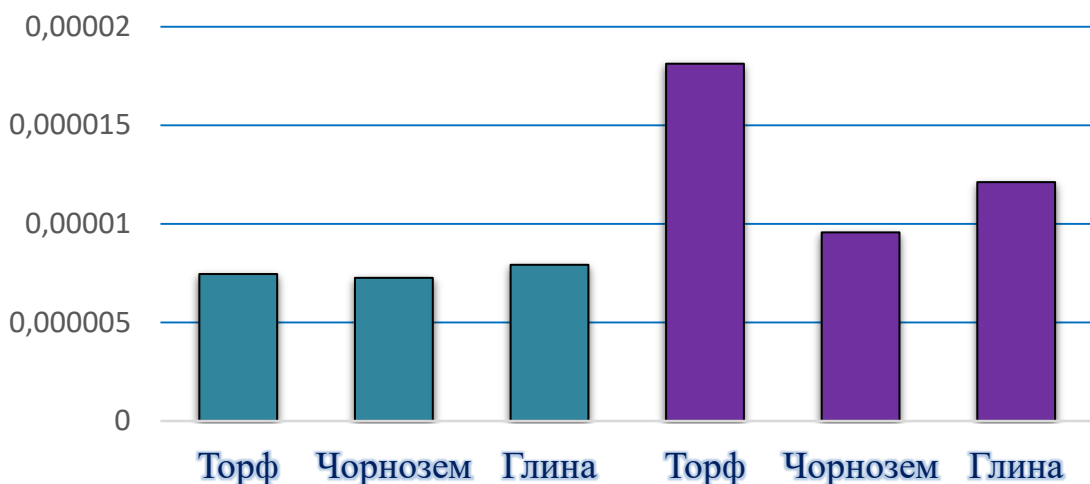


Рисунок – 3.12 Діаграма залежності швидкості корозії сталі Ст2 в масовому показнику від типу та вологості ґрунту

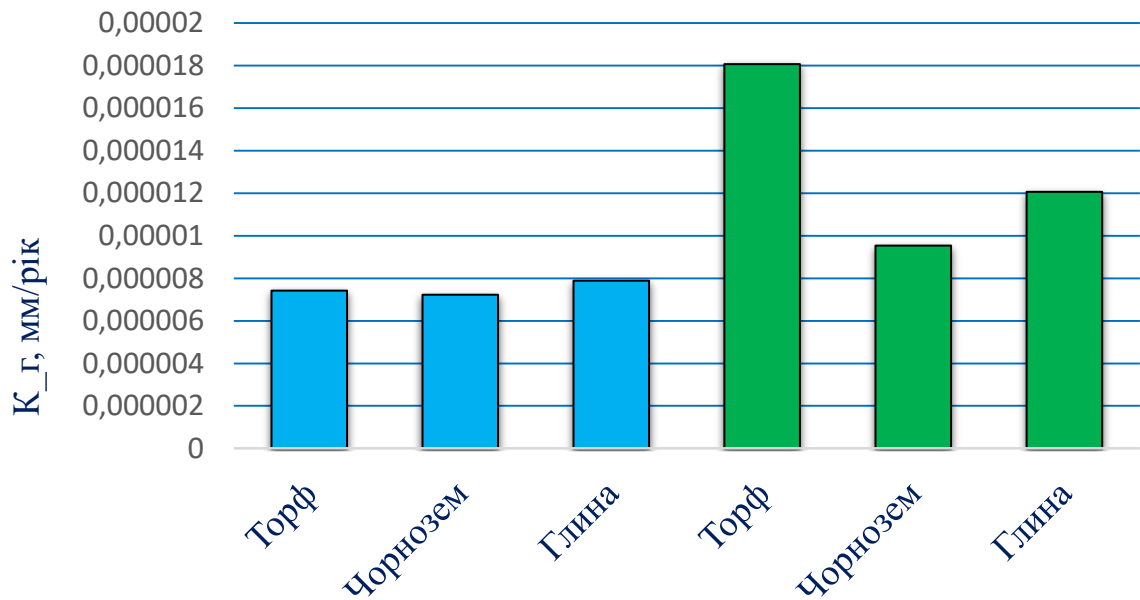


Рисунок – 3.13 Діаграма залежності швидкості корозії сталі Ст2 в глибинному показнику від типу та вологості ґрунту

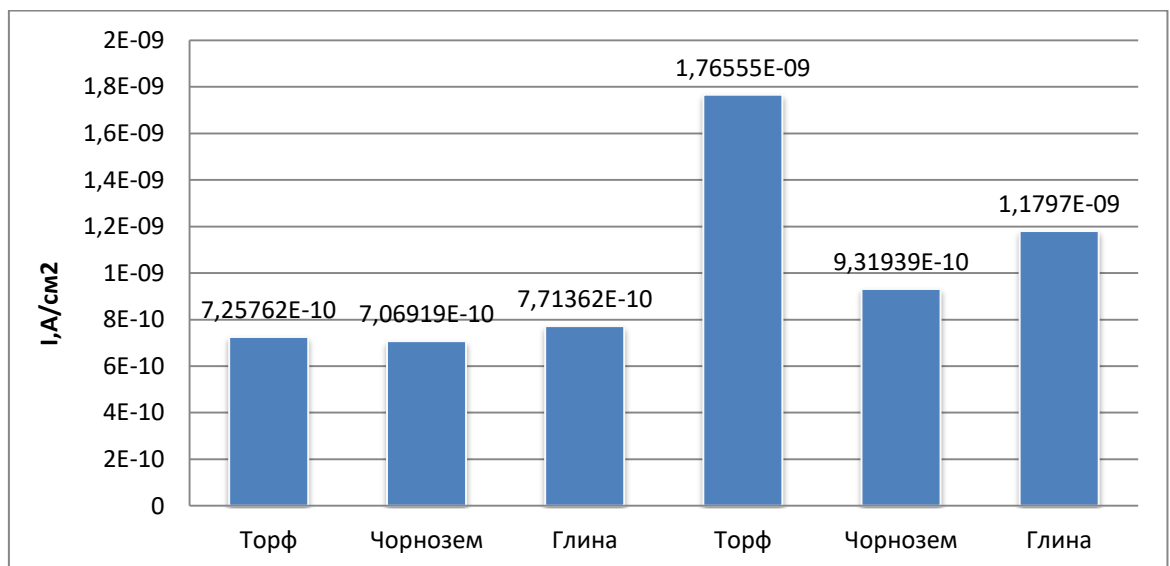


Рисунок – 3.14 Діаграма залежності швидкості корозії сталі Ст2 в струмовому показнику від типу та вологості ґрунту

3.4 Оцінювання рівня екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів

Екологічна безпека нафтопроводів обумовлюється безаварійним їх функціонуванням за відсутності шкідливого впливу на навколишнє природне середовище і тісно пов'язана з поняттям екологічного ризику. Загальна категорія ризику розглядається як ймовірність настання небажаних подій та наслідків [227].

Екологічний ризик є важливою ознакою екологічної небезпеки, оскільки відображає її об'єктивну сутність – імовірність настання цього явища [228]. Функціональною особливістю екологічного ризику є його здатність до прояву своїх властивостей протягом усього періоду існування нафтопроводу, від пуску в експлуатацію, у процесі експлуатації та до припинення експлуатації.

Ризик передбачає ймовірність настання небажаного результату внаслідок впливу на стабільну позитивну ситуацію зовнішніх або внутрішніх чинників, ступінь екологічного ризику можна визначити як категорію, яка характеризує важливість екологічного ризику, ймовірність відвернення можливих негативних наслідків навколишньому природному середовищу та здоров'ю населення, способи повернення у попередній стан екосистеми після впливу на них негативних природних факторів та джерел підвищеної екологічної небезпеки з розрахунком необхідних матеріально-ресурсних затрат. Критеріями для визначення ступеня екологічного ризику можуть бути як матеріальний, так і людський чинники [229].

У разі відмов магістральних нафтопроводів, що виникають під дією техногенних, природних та антропогенних факторів, порушується природний режим ґрунтів і водних об'єктів, забруднюється атмосфера, що часто призводить до екологічного лиха. Нафта, просочуючись в ґрунт, змінює його фізико-хімічні властивості. В окремих випадках нафта безпосередньо потрапляє у водоймища. Крім того можуть забруднюватися і підземні води. Внаслідок випаровування нафти, що розлилася, атмосфера забруднюється легкими вуглеводнями.

Для прогнозування екологічного ризику величини аварійного розливу нафти використовують фактори: витрата і об'єм нафти, площу забрудненої території. Об'єм нафти обчислюється як витрата помножена на час витікання. Витрата нафти, яка витікає з отвору пошкодженого нафтопроводу залежить від коефіцієнта витрати, площі отвору та напору в точці витікання.

Площа забрудненої території внаслідок аварійного розливу в значній мірі залежить від рельєфу місцевості. Формування стоку нафти відбувається методом найшвидшого спуску. Розрахунок розподілу кількості розливої нафти дає порівняння кількості розливої нафти, яка просочується з поверхні землі,

випаровується та стікає по рельєфу місцевості, з якого випливає, що за різко пересіченого профілю траси у випадку аварійних витікань основна маса нафти стікає по схилах, а за наявності в зоні розтікання водних об'єктів – забруднює їх. Для прогнозування оцінки забруднення навколишнього середовища нафтою можна використати показник екологічної безпеки, яку створює нафтопровід у випадку його відмови.

Експерти-дослідники Г.М.Кривенко, П.П. Бородавкін, Р.М. Говдяк, В.Я. Грудз, Б.І. Кім, Ю.О. Кузьменко, А.Г. Телегін, Я.М. Семчук, Л.С. Шлапак виділяють цілий ряд причин відмов трубопроводів, що створюють технічний та екологічний ризики.

Експертиза декларацій промислової безпеки, а також спеціальні розрахунки з використанням числового моделювання, показали, що аварії на ділянках нафтоперегінних будівель та споруд не можуть бути джерелом надзвичайних ситуацій з ураженням населення та значним екологічним збитком. Основний ризик аварій та надзвичайних ситуацій на магістральних нафтопроводах пов'язаний з аваріями на лінійних ділянках [13, 230].

Існує ряд методичних підходів до оцінювання безпеки. Оцінювання здійснюється з метою: управління; прогнозу ситуації; розвитку загальнонаукових уявлень; визначення придатності територій для існування певних видів живих організмів. Оцінювання екологічного ризику при функціонуванні магістральних нафтопроводів доцільно проводити [231] в декілька етапів (рис.3.18.).

Для оцінювання екологічного ризику необхідно передбачити всі можливі варіанти розвитку аварійних ситуацій, здатних викликати надзвичайні ситуації екологічного характеру [232].

На рис. 3.19-3.21 наведені «дерева подій» впливу розповсюдження розливу нафти на деякі чинники природного середовища. Існують численні способи оцінки ризиків, але найбільш прийнятним способом у даному випадку є оцінювання ризику екологічної безпеки при експлуатації нафтопроводів. Шляхом прогнозування та зменшення екологічного та технічного ризиків можна зменшити негативний вплив магістральних нафтопроводів на довкілля [233].

Як зазначено [234 – 237] рівень екологічної небезпеки визначається величиною ризику від можливих техногенних катастроф. Аналіз ризиків пов'язаний з аналізом загроз, які визначають рівень безпеки. Для кількісної оцінки екологічних ризиків пропонується використати теорію надійності, відповідно до якої аварійні ситуації доцільно розглядати як ризик, що призводить до порушення їх стійкості компонентів довкілля [238].

Відмова – це подія, що полягає у втраті працездатності нафтопроводу або його ділянки, яка передбачає терміновий ремонт та відключення ділянки. Відповідно, у процесі транспортування нафти аварійна відмова ділянки трубопроводу може призвести до виливів нафти у довкілля, вибухів та пожеж.

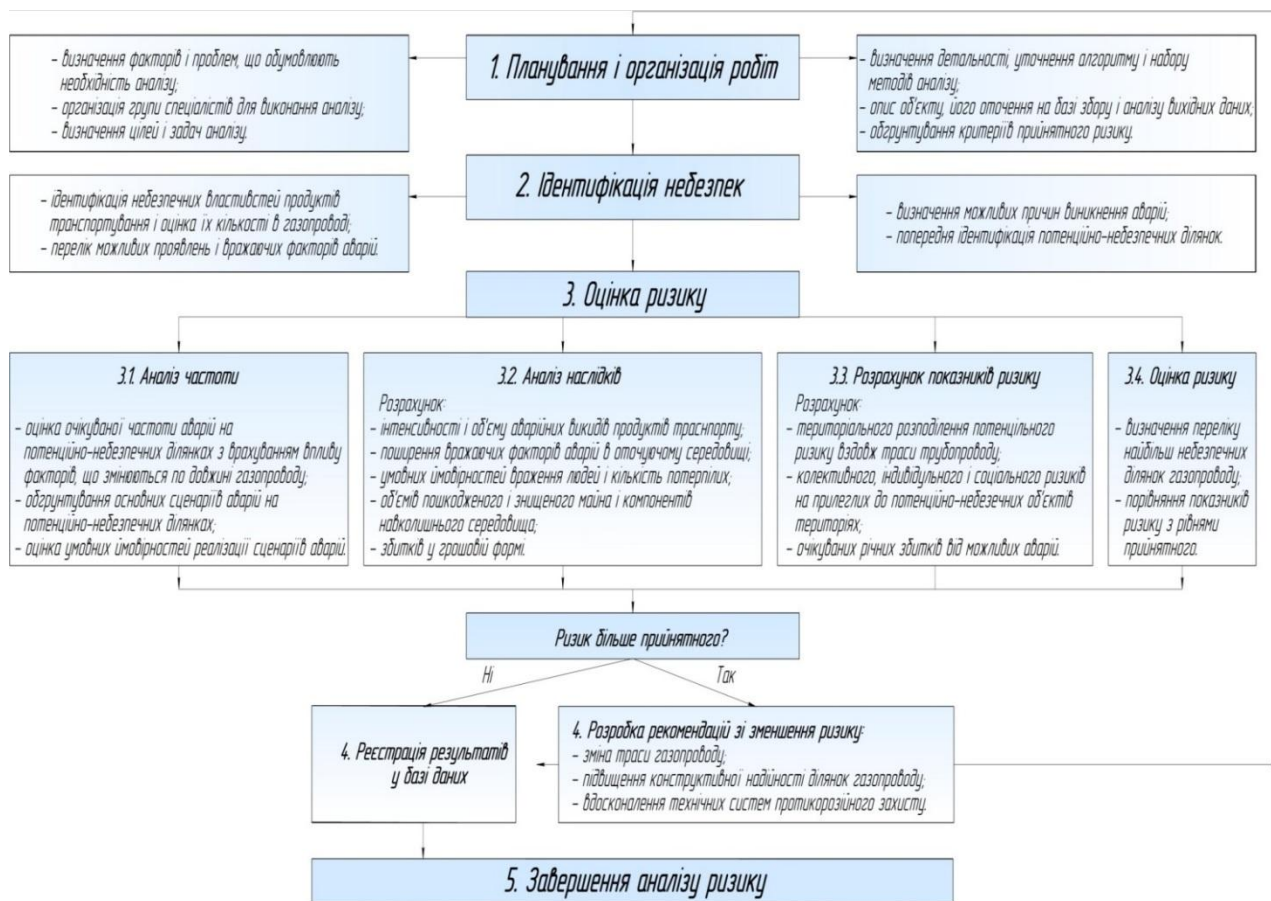


Рисунок – 3.18 Блок-схема оцінювання екологічних ризиків функціонування нафтопроводів

ДЕРЕВО ПОДІЙ ВПЛИВУ РОЗЛИВУ НАФТИ НА АТМОСФЕРУ

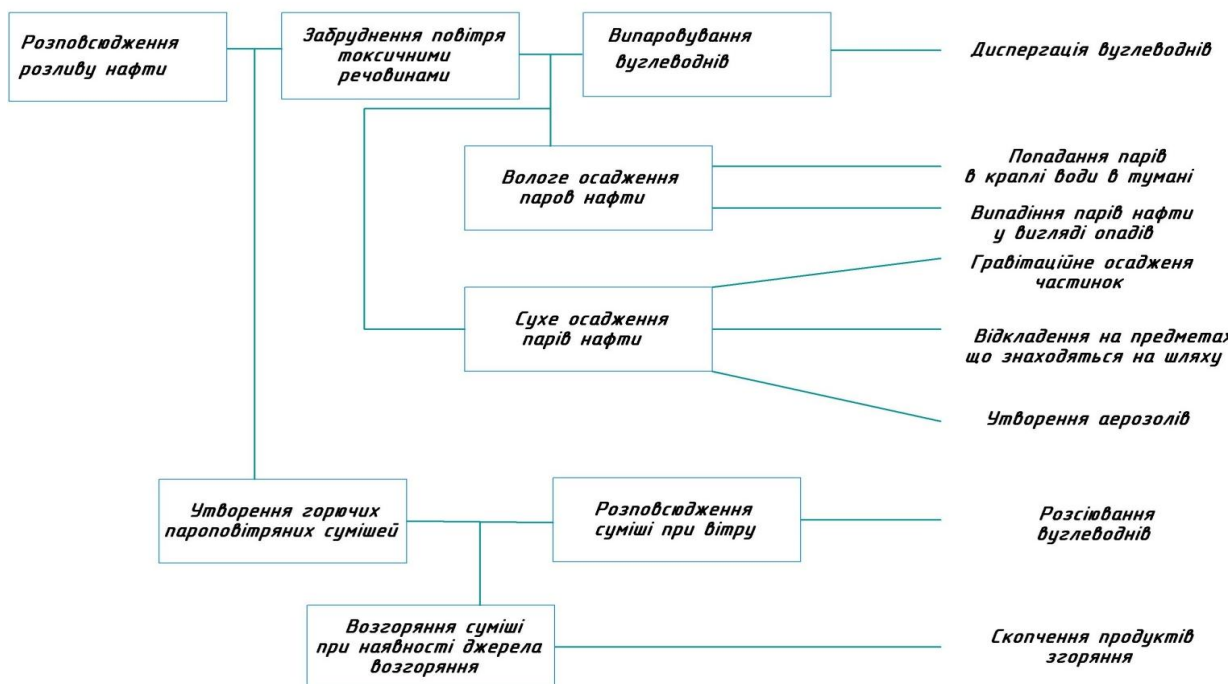


Рисунок – 3.19 Схема «дерева подій» впливу розливу нафти на атмосферне повітря

ДЕРЕВО ПОДІЙ ВПЛИВУ РОЗЛИВУ НАФТИ НА ВОДНІ РЕСУРСИ

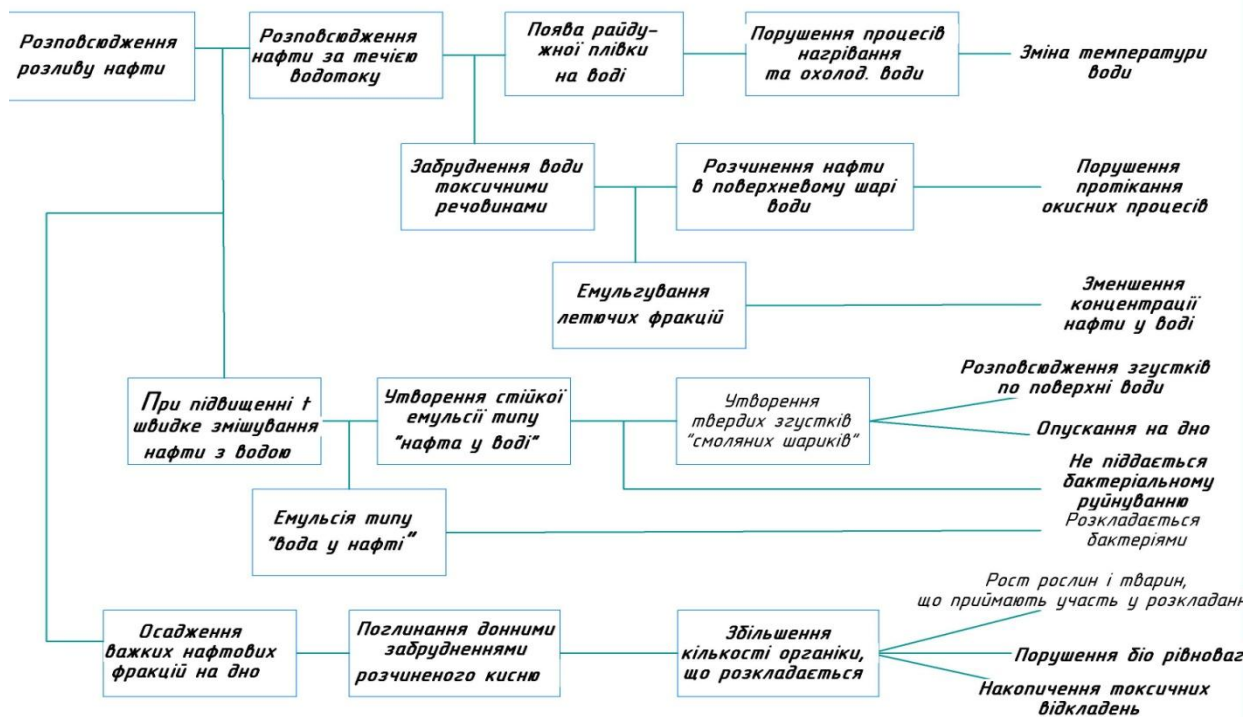


Рисунок – 3.20 Схема «дерева подій» розливу нафти на водні ресурси

ДЕРЕВО ПОДІЙ ВПЛИВУ РОЗЛИВУ НАФТИ НА ЗЕМЕЛЬНІ РЕСУРСИ



Рисунок – 3.21 Схема «дерева подій» впливу розливу нафти на земельні ресурси.

3.4.1 Розрахунок імовірностей екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів

Показником екологічної безпеки нафтопроводів, згідно із теорією надійності, пропонується прийняти безвідмовність нафтопроводів. Виділяють [239 – 243] наступні показники безвідмовності:

- імовірність безвідмовної роботи або ймовірність екологічної безпеки – це ймовірність того, що протягом заданого відрізка часу відмова нафтопроводу або його ділянки не відбудеться;
- параметр потоку відмов – це відношення математичного сподівання кількості відмов нафтопроводу або його ділянки до напрацювання за досить малий відрізок часу;
- напрацювання на відмову – це випадковий час роботи нафтопроводу або його ділянки від відновлення після ремонту до наступної відмови.

Кількісною мірою виникнення ризиків для систем трубопровідного транспорту доцільно взяти ймовірність виникнення відмови $Q(t)$ протягом часу роботи t . Протилежна їй імовірність $P(t) = 1 - Q(t)$ – це ймовірність безвідмовної роботи нафтопроводів або ймовірність екологічної безпеки

$$P(t) = P\{t \geq t_i\}, \quad (3.14)$$

де t_i – довільний відрізок часу.

Розрахуємо показники надійності у разі прокладання нафтопроводів в одну нитку. Для розрахунків надійності окремим елементом нафтопроводу приймемо 1 км трубопроводу. З точки зору надійності, такий елемент є простим та відновлюваним, а в процесі роботи він може знаходитися лише в двох станах: працездатності та відмови (раптова відмова та плановий ремонт).

Для розрахунку середнього значення питомого параметра потоку відмов ω_{0mid} використаємо формулу

$$\omega_{0mid} = \frac{n}{t \times \sum L}, \quad 1/\text{рік} \cdot \text{км} \text{ або } 1/\text{год} \cdot \text{км}, \quad (3.15)$$

де n – кількість відмов на ділянках нафтопроводів;

t – термін спостереження (роки або години);

$\sum L$ – протяжність нафтопроводів, км.

ω_{0i} – питомий параметр потоку відмов ділянки нафтопроводу i -го діаметра та матеріалу труб, $1/\text{рік} \cdot \text{км}$, ($1/\text{год} \cdot \text{км}$)

Параметр потоку відмов ділянки нафтопроводу довжиною L розраховується за формулою

$$\omega_{nn} = \omega_{0i} \times L, \quad 1/\text{рік} \text{ (1/год)} \quad (3.16)$$

Напрацювання на відмову нафтопроводу

$$T = \frac{1}{\omega_{nn}}, \quad \text{років, (год.)} \quad (3.17)$$

Ймовірність безвідмовної роботи нафтопроводу протягом одного року визначається за формулою

$$P(t) = e^{-\omega_{nn} t}, \quad (3.18)$$

де t – 1 рік або 8760 годин.

Середнє значення питомого параметра потоку аварій магістральних нафтопроводів України за останній п'ятирічний період становить $2,45 \times 10^{-4}$ 1/рік·км [13].

Розрахунки технічних характеристик лінійної частини магістральних нафтопроводів та напрацювання на відмову нафтопроводів наведено в таблиці 3.20.

Найбільш небезпечними за показником імовірність безвідмовної роботи є нафтопроводи: Мозир-Броди I, II черга; Броди-Держжородон I, II черга; Відвід на Угорщину км 0-21,4; Одеса-Броди [244, 245].

3.4.2 Встановлення потенційних небезпек при виливах нафти і нафтопродуктів з лінійної частини магістрального нафтопроводу під час аварій

Екологічна безпека магістральних нафтопроводів характеризується наявністю горючої рідини під високим тиском і у великих кількостях, яка при розгерметизації труби може розливатися і при наявності джерела запалювання – створювати пожежі. Характерна тривалість режимів витoku нафти залежить від розмірів пошкодженої ділянки труби.

Один з варіантів розподілу ймовірності витoku нафти з дефектів з 3-ма характерними розмірами L_p/D і відповідними їм еквівалентними площами S_{ef} розглянуті в [13].

Кількість нафти, яка може витекти під час аварії, залежить від наступних параметрів: місця розташування і площі дефектного отвору; тривалості витoku нафти з моменту виникнення аварії до зупинки перекачування, що становить приблизно від 20 хв. для до декількох годин; тривалості витікання нафти з моменту зупинки перекачування до закриття засувки.

Таблиця 3.20 – Розрахунок імовірностей екологічної безпеки нафтопроводів

Назва нафтопроводів	Протяжність (в 1 нитку), км	Питомий параметр поточу відмов, ω_0 1/рік	Параметр поточу відмов, ω 1/рік	Напрацювання на відмову, T , рік		Імовірність безвідмовної роботи протягом року, $P(t)$	Імовірність відмови протягом року, $Q(t)$
				років	годин		
Мічурінськ-Кременчук	355,0	$2,45 \times 10^{-4}$	0,086975	11,5	100718	0,91670	0,08330
Гнідинці- Глинсько- Розбишівська I, II нитки	128,6	$2,45 \times 10^{-4}$	0,031507	31,7	278033	0,96898	0,03102
Глинсько- Розбишівська- Кременчук	148,3	$2,45 \times 10^{-4}$	0,036333	27,5	241103	0,96432	0,03568
М. Павлівка –Глинсько- Розбишівська	73,7	$2,45 \times 10^{-4}$	0,018056	55,4	485157	0,98211	0,01789
Самара-Лисичанськ	164,7	$2,45 \times 10^{-4}$	0,040351	24,8	217099	0,96045	0,03955
Лисичанськ- Тихорецьк I, II нитки	413,8	$2,45 \times 10^{-4}$	0,101381	9,9	86407	0,90359	0,09641
«НПС Лисичанськ»- Писичанський НПЗ I, II нитки	14,0	$2,45 \times 10^{-4}$	0,003430	291,5	2553936	0,99658	0,00342
Лисичанськ-Кременчук	421,3	$2,45 \times 10^{-4}$	0,103218	9,7	84869	0,90193	0,09807
Кременчук-Херсон	393,6	$2,45 \times 10^{-4}$	0,096432	10,4	90841	0,90807	0,09193
Снігурівка-Одеса	249,7	$2,45 \times 10^{-4}$	0,061176	16,3	143193	0,94066	0,05934
Мозир-Броди I, II черга	727,3	$2,45 \times 10^{-4}$	0,178188	5,6	49161	0,83678	0,16322
Броди-Держжородон I, II черга	650,0	$2,45 \times 10^{-4}$	0,159250	6,3	55008	0,85278	0,14722
Відвід на Угорщину	21,9	$2,45 \times 10^{-4}$	0,005365	186,4	1632805	0,99465	0,00535
Одеса-Броди	673,7	$2,45 \times 10^{-4}$	0,165056	6,1	53073	0,84785	0,15215
Долина-Дрогобич	58,7	$2,45 \times 10^{-4}$	0,014381	69,5	609137	0,98572	0,01428
Жулин-Дрогобич	43,1	$2,45 \times 10^{-4}$	0,010559	94,7	829624	0,98950	0,01050
Орив-Дрогобич	23,8	$2,45 \times 10^{-4}$	0,005831	171,5	1502315	0,99419	0,00581
Борислав-Дрогобич	8,1	$2,45 \times 10^{-4}$	0,001984	504,0	4415322	0,99802	0,00198
Всього	4767	$2,45 \times 10^{-4}$	1,167915	0,856	7500	0,31101	0,68899

Для встановлення потенційних небезпек при виливах нафти і нафтопродуктів з лінійної частини магістрального нафтопроводу під час аварій використано методику [13] для досліджуваної ділянки магістрального нафтопроводу.

Протяжність ділянки становить $l = 148,3$ км, діаметр труби $D = 530$ мм. Різниця геодезичних позначок становить $\Delta Z = 42$ м. Прийнято витрату нафти у діючому нафтопроводі при працюючих насосних станціях $Q_0 = 1,08$ м³/с витрата нафти в пошкодженому нафтопроводі $Q_v = 1,35$ м³/с; тиск на початку і в кінці ділянки трубопроводу в пошкодженому стані становить $P_1 = 50,4 \cdot 10^5$ Па та $P_2 = 5,05 \cdot 10^5$ Па відповідно. Густина нафти досліджуваного родовища складає $838 - 872$ кг/м³, приймаємо середню $\rho = 855$ кг/м³. Умовно прийнято гідравлічний ухил при перекачуванні нафти по діючому нафтопроводу $i_0 = 0,006$ мм. Протяжність від насосної станції до місця пошкодження $x = 83$ км. Показник режиму руху нафти по нафтопроводу $m_0 = 1,75$. Умовно приймаємо, що аварія сталася о $\tau_a = 8$ год 15 хв, час зупинки насосів $\tau_0 = 8$ год 30 хв, час закриття засувки $\tau_3 = 9$ год 00 хв, тоді $\tau_1 = 15$ хв (900 с), а $\tau_2 = 45$ хв (2700 с).

Розрахуємо об'єм нафти, яка вилілася з трубопроводу з моменту пошкодження до зупинки роботи насосів (для всіх сценаріїв):

$$\begin{aligned} V_1'' &= Q_1 \times \tau_1 = 1,347 \times 900 = 1212,3 \text{ м}^3 \\ V_2'' &= Q_1 \times \tau_2 = 1,347 \times 2700 = 3636,9 \text{ м}^3 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Витрата нафти через місце пошкодження Q_1 становитиме:

$$Q_1 = Q - Q_0 \left\{ 1/(l-x) \times \left[Z_1 - Z_2 + \frac{(P_1 - P_2)}{\rho \times g} - i_0 \times x \times \left(\frac{Q}{Q_0} \right)^{2-m_0} \right] / i_0 \right\}^{\frac{1}{2} - m_0} \quad (3.20)$$

$$Q_1 = 1,35 - 1,08 \left\{ 1/(148300 - 12500) \times \left[250 - 201 + \frac{(50,4 \times 10^5 - 5,05 \times 10^5)}{0,855 \times 9,81} - 0,006 \times 12500 \times \left(\frac{1,35}{1,08} \right)^{2-1,75} \right] / 0,006 \right\}^{\frac{1}{2} - 1,75} = 1,347 \text{ м}^3 / \text{с}$$

Розраховано об'єм нафти, яка вилілася з трубопроводу з моменту зупинки перекачування нафти до закриття засувки. Для розрахунків тривалість витікання нафти τ_2 з моменту зупинки перекачування τ_0 до закриття засувки τ_3 розбивається на елементарні інтервали τ_i , усередині яких режим витікання (напір і витрата)

приймається незмінним. Зазвичай достатня точність розрахунків отримується при $\tau_i = 0,25$ год:

$$\begin{aligned} V_2^q &= Q_{1i} \times \tau_2 = 0,0114 \times 1800 = 20,524 \text{ м}^3 \\ V_2^q &= Q_{2i} \times \tau_2 = 0,0712 \times 1800 = 128,276 \text{ м}^3 \\ V_2^q &= Q_{3i} \times \tau_2 = 0,0285 \times 1800 = 514,056 \text{ м}^3 \end{aligned} \quad (3.21)$$

Витрата нафти через вибрані дефектні отвори:

$$\begin{aligned} Q_{1i} &= \mu \times \omega \times \sqrt{2 \times g \times h_i} = 0,595 \times 0,0007 \times \sqrt{2 \times 9,81 \times 37,5} = 0,0114 \text{ м}^3 / \text{с} \\ Q_{2i} &= \mu \times \omega \times \sqrt{2 \times g \times h_i} = 0,595 \times 0,0044 \times \sqrt{2 \times 9,81 \times 37,5} = 0,0712 \text{ м}^3 / \text{с} \end{aligned} \quad (3.22)$$

де: μ – коефіцієнт витрати нафти через отвір нафтопроводу;

ω – площа дефектного отвору;

g – прискорення сили тяжіння;

$$h_i - \text{напір в отворі. } Q_{3i} = \mu \times \omega \times \sqrt{2 \times g \times h_i} = 0,595 \times 0,0176 \times \sqrt{2 \times 9,81 \times 37,5} = 0,2850 \text{ м}^3 / \text{с}$$

Напір в отворі:

$$h_i = Z_i - Z_m - h_m - h_a = 250 - 201,5 - 1 - 10 = 37,5 \text{ м} \quad (3.23)$$

де Z_m – геодезична відмітка місця пошкодження, м;

h_T – глибина закладання нафтопроводу від верху труби до поверхні землі, м;

h_a – атмосферний тиск, м.

Коефіцієнт витрати нафти через отвір нафтопроводу μ відповідного діаметра визначається залежно від числа Рейнольдса. Розраховане число Рейнольдса для усіх трьох розмірів дефектного отвору є більшим за 300000, а отже коефіцієнт витрати нафти через отвір нафтопроводу μ становить 0,595.

Площа дефектного отвору ω становить:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 0,785 \times d^2 = 0,785 \times 0,3^2 = 0,0007 \text{ м}^2 \\ \omega_2 &= 0,785 \times d^2 = 0,785 \times 0,75^2 = 0,0044 \text{ м}^2 \\ \omega_3 &= 0,785 \times d^2 = 0,785 \times 1,5^2 = 0,0176 \text{ м}^2 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Розрахуємо об'єм нафти, яка вилілася з трубопроводу з моменту закриття засувки до зупинки витікання нафти:

$$V_3 = \frac{\pi \times D_{\text{вн}}^2 \times 1}{4} = \frac{3,14 \times 0,53^2 \times 5400}{4} = 1190,73 \text{ м}^3 \quad (3.25)$$

де l_e – сума довжин ділянок між перевальними точками.

Визначаємо повний об'єм нафти, яка вилася при аварії у безнапірному режимі:

$$V_1^c = V_{1/2}^q + V_3 = 20,524 + 1190,73 = 1211,3 \text{ м}^3 \quad (3.26)$$

$$V_2^c = V_{1/2}^q + V_3 = 128,276 + 1190,73 = 1339,5 \text{ м}^3 \quad V_3^c = V_{1/2}^q + V_3 = 514,056 + 1190,73 = 1704,78 \text{ м}^3$$

Визначаємо для кожного сценарію повний об'єм нафти, що вилася за час аварії:

$$V_1^y = V_{11}^n + V_1^c = 1212,3 + 1211,3 = 2423,35 \text{ м}^3$$

$$V_2^y = V_{12}^n + V_1^c = 3636,9 + 1211,3 = 4848,2 \text{ м}^3$$

$$V_3^y = V_{21}^n + V_2^c = 1212,3 + 1339,5 = 2551,8 \text{ м}^3 \quad (3.27)$$

$$V_4^y = V_{22}^n + V_2^c = 3636,9 + 1339,5 = 4976,4 \text{ м}^3$$

$$V_5^y = V_{31}^n + V_3^c = 1212,3 + 1704,78 = 2917,1 \text{ м}^3$$

$$V_6^y = V_{32}^n + V_3^c = 3636,9 + 1704,78 = 5341,7 \text{ м}^3$$

Середня (з врахуванням сценаріїв аварій) кількість втрат M_3 нафти визначається за формулою:

$$M_3 = \rho \sum_{i=1}^{12} f_i \times V_i (1 - K_{зб}) = 855 \times (0,55 \times 0,7 \times 2423,3 + 0,55 \times 0,3 \times 4848,2 + 0,35 \times 0,7 \times 2551,8 + 0,35 \times 0,3 \times 4976,4 + 0,1 \times 0,7 \times 2917,1 + 0,1 \times 0,3 \times 5341,7) = 2774389,5 \text{ кг} \quad (3.28)$$

де $K_{зб}$ – величина частки зібраної нафти, може становити 0,5 – 0,9 при тривалості зупинки перекачування 15 хв і тривалості перекриття засувки 30 хв (приймаємо $K_{зб} = 0,7$);

f_i – ймовірність для кожного сценарію, прийнято на основі [13].

Очікувані втрати нафти (з врахуванням вірогідності аварійних витоків нафти з нафтопроводу) R_v визначалися за такою формулою:

$$R_v = \omega \times M_3 = 0,408 \times 2774389,5 \text{ кг} \quad (3.29)$$

де ω – інтенсивність аварійних відмов на ділянці траси

$$\omega_n = \frac{\omega_{сер} \times F_n}{B_{сер}} = \frac{0,245 \times 10^4 \times 5}{3} = 0,408 \times 10^{-4} \quad (3.30)$$

де $\omega_{сер}$ – середньостатистичне значення аварій на всіх діючих МН за останні 5 років, становить $0,245 \times 10^{-4}$, 1/км рік;

$B_{сер}$ – бальна оцінка середньостатистичного нафтопроводу, приймається 3;

F_n – бальна оцінка різних ділянок магістрального нафтопроводу, що залежить від терміну їх експлуатації і місця пролягання. Приймається 5, оскільки термін експлуатації перевищує 30 років і лінійна частина трубопроводу за розміщенням може бути віднесена до ділянок траси, що проходять через місцевість з підвищеною щільністю населення, в яких можливі витoki нафти з магістральних нафтопроводів через розкрадання нафтопродуктів, вандалізм і інші дії з боку третіх осіб та ділянок траси, що примикають до НПС, які є «джерелами» або «приймачами» циклічних навантажень на МН, пов'язаних із змінами режиму перекачування і виникненням при цьому гідравлічних хвиль.

За отриманими даними згідно з [246] можемо оцінити забруднення земель та водних об'єктів. З точки зору тяжкості екологічних наслідків в загальному випадку можна виділити три види взаємного розташування місця аварії на нафтопроводах з природними об'єктами:

- аварії на ділянках далеко від водних об'єктів;
- аварії на підводних переходах нафтопроводу;
- аварії поблизу водоймищ і потоків.

У першому випадку весь об'єм нафти, що вилилася, розподіляється по поверхні суші. Площа первинного забруднення і глибина проникнення в ґрунт істотно залежать від шорсткості поверхні (мікро- і макрорельєф, пористість та ін.).

Для наближених розрахунків площі забруднення поверхні землі $F_{гр}$ з урахуванням заходів щодо збору нафти, що розлилася, використовується формула:

$$F_{гр} = 53,3 \left(\frac{M_z}{\rho} \right)^{0,89} \quad (3.31)$$

$$F_{гр} = 53,3 \left(\frac{M_z}{\rho} \right)^{0,89} = 53,3 \left(\frac{27743895}{855} \right)^{0,89} - \text{максимально можлива площа забруднення.}$$

де M_z – маса втраченої нафти, кг (середня по різних сценаріям).

Наближена оцінка площі забрудненої водної поверхні розраховується по формулі:

$$F_b = V_p / 0,003 \quad (3.32)$$

де V_p – об'єм нафти, що розлилася, потрапила у водні об'єкти, m^3 . Приймаємо, що 30% від загальної маси нафти, що витікла при аварії, потрапило у водойму.

$$V_p = \frac{M_z}{\rho} \times 0,3 = 973,47 m^3 \quad (3.33)$$

$$F_n = \frac{973,47}{0,003} = 324,5 m^2$$

При аваріях поблизу водоймищ і потоків співвідношення об'єму нафти, що забруднила сушу, і об'єму нафти, що потрапила у водні об'єкти, істотно залежить від взаємного розташування нафтопроводу і водних об'єктів, макрорельєфу прилеглої території, наявності захисних споруд, а також від загального об'єму нафти V , що витікла. Визначення відношення для кожного такої ділянки нафтопроводу здійснюється експертним шляхом.

Оцінювання ступеню забруднення земель

Використовуючи методику [246] виконаємо оцінку ступеню забруднення земель.

Ступінь забруднення земель визначається нафтонасиченістю ґрунту.

Нафтонасиченість ґрунту або кількість нафти, що поглинулась ґрунтом, визначається із відношення:

$$M_{en} = K_n \times \rho \times V_{гр}, кг \quad (3.34)$$

$$M_{en} = 0,38 \times 3552,44 \times 855 = 1154187,76 кг = 1154,2 т$$

$$V_{en} = K_n \times V_{гр}, m^3 \quad (3.35)$$

$$V_{en} = 0,38 \times 3552,44 = 1349,93 m^3$$

Значення нафтоємності ґрунту K_n приймається в залежності від його вологості. Для ґрунтів досліджуваного профілю (легкий суглинок з вологістю 20%) приймаємо $K_n = 0,38$.

Об'єм нафтонасиченого ґрунту V_z визначається по формулі:

$$V_z = F_{гр} \times h_{гр}, m^3 \quad (3.36)$$

$$V_z = 710489 \times 0,05 = 355244 m^3$$

Середня глибина $h_{cp}=0,05$ пропитки ґрунту по всій площі F_{cp} нафтонасиченого ґрунту визначається як середнє арифметичне із шурфовок (не менше 5 рівномірно розподілених по всій поверхні).

Оцінювання ступеню забруднення водних об'єктів

Ступінь забруднення водних поверхонь визначається масою розчиненої та емульгованої у воді нафти. Маса нафти, що забруднює товщу води, визначається за формулою (для середніх водотоків – річок):

$$M_{не-к} = 8,7 \times 10^{-4} \times M_p (C_n - C_\phi) \quad (3.37)$$

де C_n – концентрація насичення, приймається в залежності від типу водного об'єкта ($C_n = 122 \text{ г/м}^3$ для річок);

$C_\phi = 0,05 \text{ г/м}^3$ – фонова концентрація розчиненої та емульгованої нафти в річці до аварії;

M_p – маса нафти, розлитої на поверхню водного об'єкта визначається з використанням інструментальних вимірювань за формулою:

$$M_p = (m_p - m_\phi) F_n \times 10^{-6} + (C_p - C_\phi) V_p \times 10^{-6} \text{ т} \quad (3.38)$$

де F_n – площа поверхні річки, покрита нафтою, м^2 ;

$C_p = 8 \text{ г/м}^3$ – концентрація розчиненої та емульгованої нафти в річці після аварії;

m_p – питома вага плівкової нафти на 1 м^2 річки після аварії (70 г/м^2);

m_ϕ – питома вага плівкової нафти на 1 м^2 річки до аварії (2 г/м^2).

$$M_p = (70 - 2)324,5 \times 10^{-6} + (8 - 0,05) \times 973,47 \times 10^{-6} = 6,37 \text{ т}$$

Висновки за розділом 3

1. Виявлено вплив агресивних розчинів ґрунтового середовища на ділянки пошкоджень ізоляційних покриттів сталевих нафтопроводів на протікання корозійних процесів та побудовано карти ґрунтів за показниками їх корозійної активності на прикладі Полтавської області. Встановлено, що за своїми властивостями ґрунти Полтавської області обумовлюють виникнення та розвиток

корозійних процесів на зовнішніх поверхнях нафтопроводів, що значно підвищує ймовірності випадків забруднення довкілля внаслідок розгерметизації сталевих нафтопроводів.

2. Експериментально доведено, що торф'яні ґрунти мають найбільшу корозійну активність відносно сталі Ст20 за показником швидкості корозії.

3. Розраховано ймовірність виникнення екологічної загрози внаслідок прояву корозійних процесів на сталевих нафтопроводах, яка складає одну аварію за 10 місяців. Проведено розрахунки можливого аварійного витоку нафти для трьох характерних розмірів дефектних уражень на лінійній частині магістрального нафтопроводу Глинсько-Розбишевське-Кременчук та визначено потенційні загрози довкіллю.

4. Встановлено потенційні небезпеки при можливих виливах нафти з лінійної частини магістрального нафтопроводу Глинсько-Розбишевське-Кременчук під час аварій, розраховано об'єми виливів при різних розмірах дефектних пошкоджень.

Результати, приведені у розділі 3, опубліковані у [1, 2, 11, 13, 15, 24 – 30, 35].

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ ТА ОСАДКОВІДКЛАДЕНЬ ДЛЯ ЗАХИСТУ ОБЛАДНАННЯ ТА ТРУБОПРОВОДІВ ПРИ ВИДОБУВАННІ ТА ТРАНСПОРТУВАННІ НАФТИ

Вміст води у нафті, що відбирається із свердловин нафтових родовищ залежить від характеристик родовища, терміну його експлуатації. В окремих випадках водно нафтова суміш може містити близько 10% нафти. Часто з родовищ України видобувають трьохфазову суміш, що містить нафту, воду і газ. Спочатку від суміші відділяють газ, знижуючи тиск з 0,6 Мпа до 0,4–0,5 Мпа. В подальшому водно нафтова суміш подається на сепаратори для розділення води від нафти. При цьому існує загроза відкладення осадів на поверхні трубопроводів та обладнання. Значною мірою відклади карбонату та сульфату кальцію можливі в потоках під товарної води та у трубопроводах сирій нафти, де обводненість нафти сягає 50 – 70%. Після сепарації газу із сирій нафти при тиску 0,25 – 0,4 Мпа для зневоднення емульсії до 20 – 30% нафта подається на установку для інтенсифікації зневоднення. Утворені при цьому потоки високо мінералізованих вод та обводнені потоки нафти мають високу корозійну активність та схильність до осадковідкладення. Особливо висока корозійна активність та здатність до осадко відкладень спостерігається у пластових водах, солевміст у яких змінюється в широких межах (табл. 4.1 – 4.3). Досить значною є корозійна активність середовища в сирій нафті, в якій вміст води сягає 20 – 30%, а також у воді із вмістом нафти до 10%. Обумовлено це тим, що при перекачуванні нафти її підігривають до температури 70 – 80⁰С, що у присутності води спричиняє значну корозію сталевих трубопроводів при використанні труб із нелегованої сталі.

Таблиця 4.1 – Середні показники рівня мінералізації пластових вод Лесяківського нафтового родовища у 2018 р

N п/п	N _{св}	Вміст компонентів, мг/дм ³							Густина, г/см ³	Мінералізація, мг/дм ³	рН
		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ +Na ⁺			
1	1	54,9	0	9350	266,0	6012,0	7417,0	39594,0	1,110	146845	5,64
2	28	91,5	0	95000	1059,0	5411,0	8512,0	39555,0	1,110	149628	7,16
3	34	61,0	0	1028,14	19,3	6813,0	1094,0	57710,0	1,110	167512	6,35
4	67	73,2	0	98000	807,4	5410,0	7296,0	43701,0	1,110	155288	7,06
5	94	73,2	0	95000	182,0	6212,0	6931,0	41234,0	1,1	149633	7,11
6	169	85,4	0	86860	1201,0	5210,0	1824,0	47395,0	1,1	142576	7,35
7	179	79,3	0	101041	539,0	5812,0	1996,0	55339,0	1,11	164755	7,29
8	303	85,4	0	95723	147,0	5811,0	1216,0	53107,0	1,11	156090	7,24
9	307	79,3	0	108132	792,0	6212,0	1702,0	60060,0	1,11	176978	7,31
10	501	85,4	0	97496	908,0	6813,0	1216,0	53467,0	1,11	159986	6,78
ДНС Лелеки		67,12	0	113450	595,0	4208,0	1094,0	60876,0	1,145	186291	6,27

Таблиця 4.2 – Середні показники рівня мінералізації пластових вод Прилуцького нафтового родовища у 2018 р

N п/п	N _{св}	Вміст компонентів, мг/дм ³							Густина, г/см ³	Мінералізація, мг/дм ³	рН
		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ +Na ⁺			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	18	171	0	113450	459	74715	2189	61065	313	184748	6,44
2	23	122	0	106359	299	13427	730	52259	156	173196	6,44
3	25	244	0	125858	271	2004	973	77595	115	206944	6,42
4	34	110	0	152448	294	12826	486	83270	212	249433	6,49

Продовж. табл. 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5	35	85	0	115222	454	6613	1338	64732	0,0	188444	5,47
6	36	79	0	161311	283	13828	486	87843	168	263830	5,95
7	37	104	0	111677	645	8417	608	61858	123	183308	6,68
8	39	116	0	131176	260	10621	1702	69678	212	213553	6,11
9	40	122	0	143585	290	13026	365	77533	179	234920	6,6
10	41	104	0	148903	320	12826	486	80983	223	243621	6,57
11	45	122	0	77997	636	4409	486	44881	67	128531	7,12
ДНС Суходол		61	0	127631	355	6613	1824	71782	202	208266	5,7

Таблиця 4.3 – Усереднені показники рівня мінералізації пластових вод Гнідинцівського нафтового родовища

N п/п	N _{св}	Вміст компонентів, мг/дм ³							Густина, г/см ³	Мінералізація, мг/дм ³	рН
		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ +Na ⁺			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	6	122	0	67361	1289	1002	3526	36395	0,0	109695	6,75
2	59	128	0	81500	754	6212	7174	32317	67,0	128056	6,65
3	64	55	0	86860	69	3807	1216	49620	67,0	141628	6,32
4	120	85	0	88633	331	5010	3040	46027	168,0	143126	6,57
5	194	49	0	80500	471	6012	7053	31967	179,0	126052	6,16
6	195	85	0	85067	383	3607	608	50029	134,0	139800	6,65
7	203	73	0	79000	317	7214	7539	28616	56,0	122759	7,10
8	204	342	0	44316	841	3607	730	23697	0,0	73533	6,54

Продовж. табл. 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9	212	92	0	75000	943	5811	6566	29809	45,0	118722	6,84
КНС Гнідинці		171	0	77797	474	3407	891	45275	156,0	128174	6,82

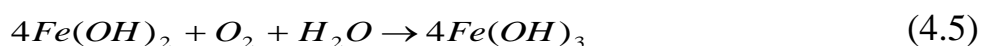
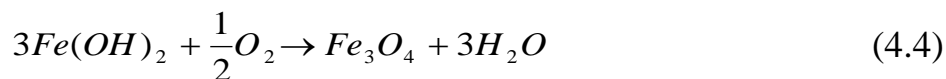
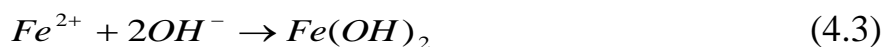
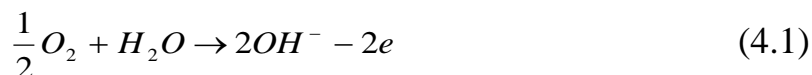
4.1 Оцінювання корозійної активності мінералізованих вод та водно-нафтової суміші по відношенню до нелегованої сталі, їх стабільності щодо осадковідкладень

Вивчено процеси корозії нелегованої сталі (переважно сталі Ст20 та Ст3) в модельних розчинах №1 та №2 (табл. 2.1), розчинів хлориду та сульфату натрію з концентраціями від 1 до 100 мг/дм³, суміші розчинів хлориду натрію з концентраціями по хлориду натрію 30 та 100 г/дм³ з нафтою при співвідношенні об'ємів водного розчину до об'єму нафти від 2:8 до 9,5:0,5 при температурах від 25 до 80⁰С. Суміші розчинів хлориду натрію та нафти містили оцтову кислоту в концентрації до 3 г/дм³. Процес корозії контролювали масометричним методом. Для порівняння використано водопровідну та артезіанську воду (табл. 2.1). Модельний розчин №2 був близьким за складом до пластових вод свердловини №204 Гнідинцівського нафтового родовища.

Із літературних джерел відомо, що корозійна активність розчинів хлориду натрію найвища при концентрації хлориду натрію 30 г/дм³ [247]. Максимум на графіку залежності швидкості корозії від концентрації хлориду натрію обумовлений достатньою розчинністю кисню у воді при $C_{\text{NaCl}}=30$ г/дм³. З подальшим зростанням концентрації солі у воді швидкість корозії знижується. В цілому, за нейтральних значень реакції середовища ($6,5 \leq pH \leq 8,5$) корозія металів в основному обумовлена концентрацією кисню (киснева деполяризація). Це видно по тому, що із підвищенням концентрації хлориду натрію швидкість корозії спочатку зростає, а після концентрації 30 г/дм³ швидкість корозії знижується через зниження розчинності кисню.

Висока швидкість корозії металів у мінералізованих середовищах пов'язана з високою електропровідністю розчинів. У прісних водах, що мають низьку електропровідність, анодні і катодні ділянки розташовані близько одна від одної. В цьому випадку гідроксид аніони, що утворюються на катодних ділянках за реакцією 4.1 легко взаємодіють з катіонами заліза, що утворюються в анодній

області (рівняння 4.2) з утворенням гідроксиду заліза (II), який після окислення переходить в малорозчинний ферит, або гідроксид заліза (III) (реакції 4.4 і 4.5):



Таким чином, плівка, що складається з $Fe(OH)_2$, Fe_3O_4 та $Fe(OH)_3$ щільно прилягає до поверхні металу і захищає його від корозії. При великій електропровідності мінералізованих розчинів катодні і анодні ділянки можуть знаходитись на значних відстанях. Це перешкоджає утворенню захисної плівки на поверхні металу, а значить корозія проходить значно швидше.

При зростанні концентрації солей у водному середовищі зростають концентрації аніонів та катіонів, що суттєво прискорює анодне розчинення металу. Але при цьому суттєво знижується розчинність кисню у воді, що з одного боку призводить до погіршення умов пасивації металу, а з іншого боку – знижує швидкість катодного процесу. Тому, за певних умов швидкість процесу зростає із підвищенням концентрації солей у розчині, а при подальшому підвищенні концентрації солей в розчині швидкість корозії, після проходження через максимум, сповільнюється через зниження швидкості анодного процесу.

Було перевірено залежність швидкості корозії сталі Ст3 та міді М-2 від концентрації розчинів хлориду та сульфату натрію (табл. 4.4).

Як видно із таблиці, швидкість корозії сталі в розчині хлориду натрію зростала до концентрації 30 г/дм³ по хлориду натрію. Далі швидкість корозії поступово знижувалась до концентрації $NaCl$ 70 г/дм³. В подальшому спостерігалось незначне підвищення швидкості корозії. У випадку корозії міді було відмічено різке підвищення швидкості її корозії вже при концентрації солі 2

г/дм³ (майже на порядок). Обумовлено це тим, що оксидна плівка на поверхні міді є досить щільною і добре захищає метал від корозії в прісній воді.

Таблиця 4.4 – Залежність швидкості корозії сталі Ст 3 та міді М-2 від концентрації розчинів хлориду та сульфату натрію в статичних умовах при 20⁰С

Концентрація солі, г/дм ³	<i>NaCl</i>		<i>Na₂SO₄</i>	
	метал		метал	
	Сталь Ст3	Мідь М-2	Сталь Ст3	Мідь М-2
Швидкість корозії, г/м ² год				
-	0,0233	0,0019	0,0241	0,0018
1	0,0313	0,0051	0,0450	0,0024
2	0,0339	0,0143	0,0449	0,0018
5	0,0393	0,0115	0,0426	0,0017
10	0,0351	0,0096	0,0407	0,0021
20	0,0368	0,0146	0,0491	0,0011
30	0,0435	0,0146	0,0361	0,0015
40	0,0325	0,0136	0,0447	0,0033
50	0,0393	0,0143	0,0463	0,0028
60	0,0397	0,0170	0,0329	0,0036
70	0,0309	0,0241	0,0320	0,0048
80	0,0306	0,0256	0,0257	0,0063
90	0,0380	0,0308	0,0277	0,030
100	0,0389	0,0348	0,0328	0,0060

При підвищенні електропровідності водного середовища гідроксид міді утворюється у водному розчині, що суттєво погіршує умови захисту металу від корозії.

У розчині сульфату натрію із зростанням концентрації солі швидкість корозії металу змінюється мало, або зростає дуже повільно. Обумовлено це тим, що мідь є стійкою до окислення металом і, можливо, в розчині сульфату натрію розчинення міді відбувається досить повільно. Принаймі повільніше, як у розчині хлориду натрію. Щодо корозії сталі у розчині сульфату натрію, то можна сказати, що швидкість корозії металу зростає до концентрації солі 50 г/дм³ і лише після цього повільно знижується при досягненні концентрації солі 100 г/дм³. Очевидно, що корозія сталі головним чином залежить від концентрації кисню у воді.

Слід відмітити, що розчинність кисню у розчинах *NaCl* і *Na₂SO₄* поступово знижується із зростанням концентрації солі, але мало залежить від типу солі, особливо за високих рівнів мінералізації (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Залежність концентрації кисню у водних розчинах солей від їх концентрації

Концентрація солі, г/дм ³	Концентрація кисню, мг/дм ³	
	розчин <i>NaCl</i>	розчин <i>Na₂SO₄</i>
0	8,97	8,97
0,3	8,93	8,98
0,5	8,62	8,94
0,8	8,55	8,93
1,0	8,54	8,91
2,0	8,50	8,9
5,0	8,39	8,85
10,0	8,31	8,47
20,0	7,77	7,77
30,0	7,22	6,60
40,0	6,68	6,14
50,0	6,52	5,98
60,0	5,59	5,36
70,0	5,28	5,05
80,0	5,18	4,66
90,0	4,97	4,56
100,0	4,35	3,88

Як видно з таблиць 4.4 та 4.5 за високих рівнів мінералізації швидкість корозії сталі мало знижується при зниженні концентрації розчиненого кисню з 8,31 – 8,47 мг/дм³ до 4,35 – 4,5 мг/дм³.

Було досліджено процеси корозії металів в різних водних середовищах (табл. 2.1) при температурі 15⁰С (табл. 4.6). Як видно з таблиці при підвищенні рівня мінералізації води з 0,41 – 0,435 г/дм³ до 25,059 г/дм³ швидкість корозії сталі Ст3 зросла незначною мірою – з 0,0435 мм/рік для водопровідної води, 0,036 мм/рік для артезіанської води до 0,0528 мм/рік для модельного розчину з мінералізацією 25 г/дм³. При використанні міді та латуні їх швидкість корозії суттєво зростає: для міді при переході від водопровідної води до модельного розчину №1 (мінералізація 25 г/дм³) швидкість корозії зросла з 0,0052 мм/рік до 0,036 мм/рік (у 7 разів). Для латуні швидкість корозії зросла з 0,0068 мм/рік до 0,042 мм/рік. Пов'язано це із тим, що в разі сталі оксидна плівка досить рихла і погано захищає метал від корозії. Тому руйнування, або відсутність такої плівки мало впливає на швидкість корозії сталі. Навпаки, оксидна плівка міді та латуні ефективно

захищає метал від корозії. При руйнуванні такої плівки в мінералізованому середовищі швидкість корозії металу зростає.

При підвищенні рівня мінералізації води з 25 г/дм³ до 73,5 г/дм³ відмічено підвищення швидкості корозії сталі Ст3 до 0,076 мм/рік та зниження швидкості корозії міді та латуні відповідно до 0,0235 мм/рік та 0,0369 мм/рік. Очевидно це пов'язано із прискоренням анодного розчинення сталі при підвищенні мінералізації та сповільненням анодного розчинення міді та латуні при зниженні концентрації кисню у воді за умов підвищення рівня мінералізації води.

Таблиця 4.6 – Залежність швидкості корозії металів у водних розчинах від рівня їх мінералізації та типу металу при температурі 15⁰С

Середовище	Мінералізація, мг/дм ³	Метал	Швидкість корозії	
			г/м ² год	мм/рік
Водопровідна вода	410	Сталь Ст3	0,0390	0,0435
		Мідь М-2	0,0053	0,0052
		Латунь Л62	0,0066	0,0068
		Нержавіюча сталь 12ХІ8Н10Т	0,0008	0,0009
Артезіанська вода	435	Сталь Ст3	0,0324	0,0360
		Мідь М-2	0,0092	0,0090
		Латунь Л62	0,0112	0,0122
		Нержавіюча сталь 12ХІ8Н10Т	0,0016	0,0017
Модельний розчин №1	25029	Сталь Ст3	0,0480	0,05328
		Мідь М-2	0,0374	0,0364
		Латунь Л62	0,0386	0,0420
		Нержавіюча сталь 12ХІ8Н10Т	0,0007	0,0008
Модельний розчин №2	73533	Сталь Ст3	0,0628	0,0760
		Мідь М-2	0,0241	0,0235
		Латунь Л62	0,0339	0,0369
		Нержавіюча сталь 12ХІ8Н10Т	0,0008	0,0009
Модельний розчин №3	94585	Сталь Ст3	0,0675	0,0817
		Мідь М-2	0,0301	0,0294
		Латунь Л62	0,0389	0,0423
		Нержавіюча сталь 12ХІ8Н10Т	0,0006	0,0007

Нержавіюча сталь в нейтральному середовищі є стійкою до корозії незалежно від рівня мінералізації води.

Очевидно, що труби та обладнання з латуні та міді недоцільно використовувати для відведення та переробки високомінералізованих під товарних вод нафти, так як швидкість корозії даних металів в мінералізованих

водах така ж висока, як і швидкість корозії нелегованої сталі. Остання є значно доступнішою та дешешою за мідь та латунь.

Крім водних середовищ з різним рівнем мінералізації води було досліджено корозійну активність як мінералізованих вод, так і сумішей мінералізованих вод з нафтою. При цьому визначено швидкість корозії сталі Ст20 як у розчинах хлориду натрію з концентрацією солі 30 та 100 г/дм³ так і в сумішах розчинів хлориду натрію та нафти при різних співвідношеннях. При цьому швидкість корозії визначено в діапазоні температур 25 – 80⁰С (табл. 4.7). Як видно з таблиці при підвищенні температури з 25⁰С до 80⁰С швидкість корозії сталі Ст20 зростає з 0,06624 мм/рік до 0,3346 мм/рік. Температуру 80⁰С обрали тому, що нафту зазвичай транспортують в нафтопроводах за даного рівня температур.

Слід відмітити, що при 80⁰С розчинність кисню у воді незначна, тим більше в сумішах нафти і води. Тому в даному випадку корозія відбувається в основному за рахунок водневої деполяризації.

Таблиця 4.7 – Залежність швидкості корозії сталі Ст20 від складу водно-нафтової суміші

Склад розчину (корозійне середовище)	t ⁰ С	Тривалість (τ) корозії, год	Швидкість корозії сталі	
			г/м ² год	мм/рік
NaCl, 30 г/дм ³	25	72	0,05968	0,06624
NaCl, 30 г/дм ³	80	4	0,3015	0,3346
NaCl, 100 г/дм ³	25	72	0,045505	0,0500
NaCl, 100 г/дм ³	80	4	0,1739	0,1931
95 см ³ р-ну NaCl, (100 г/дм ³), 5 см ³ нафти 0,5 г/дм ³ CH ₃ C (O)OH	30	4	0,2783	0,3089
	60	4	1,6698	1,8534
	80	4	1,7045	1,8920
95 см ³ р-ну NaCl, (100 г/дм ³), 5 см ³ нафти	80	4	0,2971	0,3188
80 см ³ р-ну NaCl, (100 г/дм ³), 20 см ³ нафти	80	4	0,2899	0,3218
	25	72	0,01656	0,01838
10 см ³ р-ну NaCl, (100 г/дм ³), 90 см ³ нафти, 0,5 г/дм ³ CH ₃ C (O)OH	25	168	0,2077	0,2305
	80	4	1,6002	1,7762
20 см ³ 3% р-ну NaCl, 80 см ³ нафти	80	4	0,2899	0,3215
20 см ³ 3% р-ну NaCl, 80 см ³ нафти, 0,5 г/дм ³ CH ₃ C (O)OH	80	4	1,5872	1,7657
20 см ³ 3% р-ну NaCl, 80 см ³ нафти, 3 г/дм ³ CH ₃ C (O)OH	80	4	3,4508	3,8304
80 см ³ 3% р-ну NaCl, 20 см ³ нафти	80	4	0,3125	0,3448

Процес інтенсифікується в присутності мінеральних солей. Подібну тенденцію спостерігали і при концентрації хлориду натрію на рівні 100 г/дм^3 . Хоча швидкості корозії сталі Ст20 були на рівні $0,0500 \text{ мм/рік}$ при 25°C і $0,1931 \text{ мм/рік}$ при 80°C . Очевидно, що за даних концентрацій хлориду натрію розчинність кисню в даному діапазоні температур ще нижча, як при концентрації 30 г/дм^3 .

При використанні суміші нафти і води швидкість корозії сталі Ст20 при 25°C знизилась до $0,01838 \text{ мм/рік}$ за рахунок гідрофобізації поверхні сталі. При 80°C швидкість корозії сталі в суміші води з нафтою не перевищувала $0,3218 \text{ мм/рік}$.

Якщо враховувати, що пластові води та сира нафта містять значну кількість карбонових кислот, які суттєво впливають на швидкість корозії, то у своїх дослідженнях нами використано суміші нафти та мінералізованої води при концентрації оцтової кислоти $0,5 \text{ г/дм}^3$. Як видно з таблиці 4.7 при наявності оцтової кислоти навіть у присутності нафти швидкість корозії сталі досягала $0,2305 \text{ мм/рік}$ при 25°C , $0,3089 \text{ мм/рік}$ при 30°C , $1,8534 \text{ мм/рік}$ при 60°C і $1,8920 \text{ мм/рік}$ при 80°C при використанні суміші, що містила 95 см^3 водного розчину NaCl (100 г/дм^3) та 5 см^3 нафти. При збільшенні об'єму нафти до 90 см^3 на 10 см^3 розчину хлориду натрію швидкість корозії при 80°C сягала $1,7762 \text{ мм/рік}$.

Для оцінки стабільності води щодо осаковідкладень розчини №1, №2 та №3, а також модельний розчин №4, що містив 73 г/дм^3 хлориду натрію, 21 г/дм^3 сульфату магнію та 20 г/дм^3 хлориду кальцію при лужності $4,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ нагрівали протягом 6 годин при 95°C . Досліджено також розчин, що відповідав складу води в свердловині №25 Прилуцького нафтового родовища (табл. 4.2). Воду після нагрівання охолоджували, освітлену при відстоюванні воду фільтрували через фільтр із синьою стрічкою та визначали залишкову жорсткість і лужність води. Результати наведено в таблиці 4.8

Таблиця 4.8 – Зміна жорсткості води при нагріванні за температури 95⁰С протягом 6 годин

№пп	Розчин	Жорсткість води, Ж, мг-екв/дм ³		Лужність води, Л, мг-екв/дм ³		Зниження жорсткості, ΔЖ, мг-екв/дм ³	
		Ж _{поч}	Ж _{кінц}	Л _{поч}	Л _{кінц}	ΔЖ _к	ΔЖ _з
1	№1	39,1	36,3	4,2	1,5	2,7	2,8
2	№2	241,2	237,0	5,6	1,7	3,9	4,2
3	№3	318,1	282,0	4,3	1,3	3,0	36,1
4	№4	490,4	440,1	4,5	1,4	3,1	50,3
5	Св.№25	181,2	178,4	4,0	1,2	2,8	2,8

Як видно із таблиці, модельні розчини, що близькі за складом до вод із свердловин нафтових родовищ, які мали лужність на рівні 4,0-4,5 мг-екв/дм³ при високих концентраціях кальцію (> 21 мг-екв/дм³), але при відносно невисоких концентраціях сульфатів (< 20 мг-екв/дм³) були схильні до осадкоутворення за рахунок виділення карбонатних відкладень. Але води з нафтових родовищ аналізувались в основному після виділення осадів. Судячи по хімічному складу відкладень у трубах, значний вклад в їх утворення вносить відкладення гіпсу. А якщо врахувати, що води із свердловин нафтових родовищ містять велику кількість іонів кальцію, то стає очевидним, що основна маса гіпсу відкладалась в трубопроводах іще до виходу води на поверхню. Це підтверджують результати, отримані при використанні модельних розчинів №3 та №4, що містили крім іонів жорсткості, сульфати у концентраціях 166 та 438 мг-екв/дм³ [248 – 250].

Звичайно, за короткий термін нагрівання розчинів у скляних стаканах випали у осад далеко не всі карбонати та сульфати кальцію. При більш тривалому використанні розчинів вони здатні виділяти значно більшу кількість осадів. Так, карбонатна жорсткість може знижуватись до значень 0,1 – 0,5 мг-екв/дм³, а залишкова концентрація гіпсу може знижуватись до 30 – 35 мг-екв/дм³ при початкових концентраціях 318 – 490 мг-екв/дм³. Очевидно, що у даних випадках для стабілізаційної обробки води доцільно використовувати інгібітори осадковідкладень та інгібітори корозії металів.

4.2 Розробка нових інгібіторів осадковідкладень у високомінералізованих водних середовищах

4.2.1 Синтез інгібіторів осадковідкладень

Не дивлячись на велику кількість досліджень та публікацій щодо розробки ефективних інгібіторів осадковідкладень у мінералізованих водних середовищах проблема до сьогодні не втратила актуальності. Створення високоефективних інгібіторів корозії та осадковідкладень, обробка ними води у технологіях нафто- та газовидобування, теплоенергетиці дозволить підвищити ефективність використання обладнання та суттєво збільшити його ресурс.

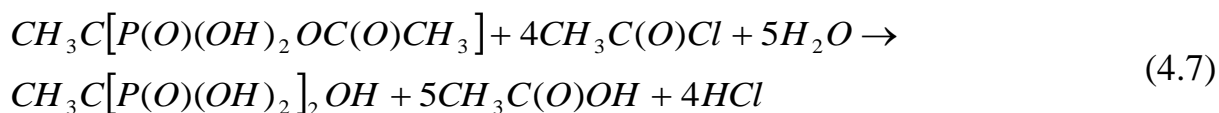
Найбільш ефективними інгібіторами осадковідкладень у водних середовищах із високим рівнем мінералізації є фосфонкарбонові або амінофосфонові кислоти та їх солі [251, 252].

Застосування оксиетилидендифосфонової кислоти (ОЕДФК) та її солей для запобігання осадковідкладенню дозволяє не лише стабілізувати воду щодо осадкоутворень, але поступово призводить до руйнування старих відкладень накипу та продуктів корозії [253].

Кращим інгібітором для запобігання накипоутворенню при відкладеннях гіпсу є нітрлотриметифосфорова кислота (НТМФК), її солі та композиції на її основі, наприклад інгібітор ИОМС [254].

Головним недоліком відомих інгібіторів осадковідкладень є їх висока вартість через використання дефіцитної сировини та складність процесів їх синтезу.

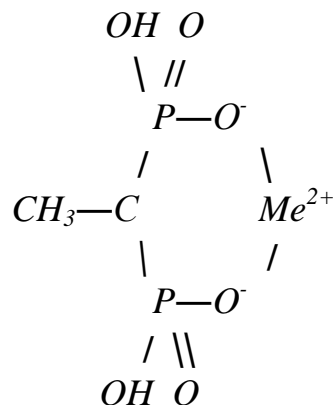
Так, для отримання ОЕДФК та НТМФК використовують трихлористий фосфор, або фосфористу кислоту (реакції 4.6, 4.7, 4.8)



Усі три реакції проходять у сильнокислому середовищі при температурах від 150 до 200⁰С. Головним недоліком процесів є використання високодефіцитної фосфористої кислоти, або високоагресивного, не стійкого до гідролізу трихлористого фосфору та утворення великих об'ємів сильноокислих розчинів, які складно утилізувати.

При розробці інгібіторів осадковідкладень виходили з того, що висока їх ефективність обумовлена структурами, що забезпечують хелатоутворення. Наприклад, ОЕДФК здатний утворювати хелатну структуру з двовалентними катіонами

Шестичленний цикл є досить термодинамічно вигідним і досить стійким. При взаємодії інгібіторів з мікрокристалами карбонату або сульфату кальцію утворюються комплекси, що призводять до порушення кристалевої структури солей кальцію і перешкоджає подальшому росту кристалів.



де $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+} \text{ im.n.}$

Рисунок – 4.1 Хелатна структура, утворена ОЕДФК

Більш доступною, в порівнянні з ОЕДФК є диметилфосфінова кислота (ДМФК): $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$. Проте вона не може утворювати хелатних сполук із іонами жорсткості. Отримана на основі ДМФК натрієва сіль диметилсульфонатфосфінової кислоти є цілком перспективним інгібітором осадковідкладень, здатним утворювати хелатні структури типу:

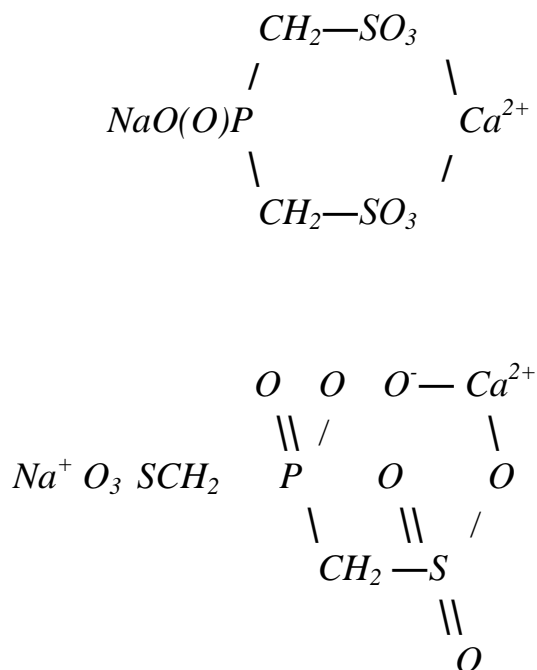
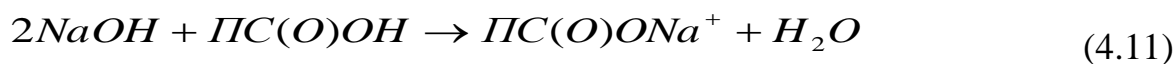


Рисунок – 4.2 Хелатні структури, утворені ДМСФН

Дана речовина є перспективною і тому, що для її синтезу можна використати доступний гіпофосфіт натрію ($\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$).

Розроблена нами технологія отримання диметилсульфонатфосфіату натрію (ДМСФН) основана на таких нескладних реакціях, які проходять з кількісним виходом:



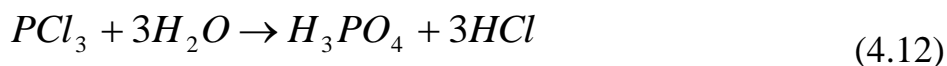
де P – фрагмент матриці катіоніту.

На першій стадії насичений розчин гіпофосфіту натрію у воді підкислювали соляною кислотою до $\text{pH}=4,0$. Після цього при температурі розчину $80\text{--}90^\circ\text{C}$ при перемішуванні додавали невеликими частинами параформ. Наступну порцію параформу від додавали після розчинення попередньої кількості. Після завершення процесу (реакція 4.9) при кімнатній температурі при перемішуванні розчин натрієвої солі диметилфосфонової кислоти додавали до розчину сульфиту натрію у воді (реакція 4.10). Після завершення реакції 4.10 розчин містить значну кількість розчиненого луку. Тому до даного розчину при

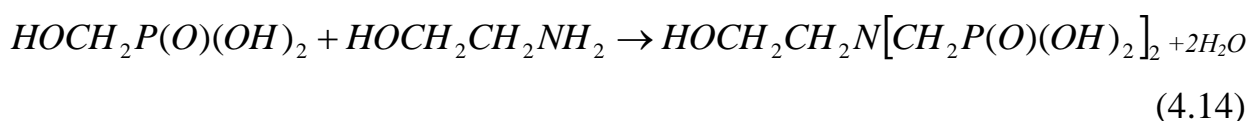
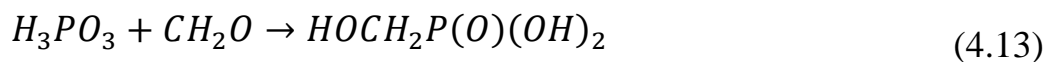
перемішуванні додавали слабо кислотний катіоніт в кислій формі до досягнення рН=7,5 – 8,5. Після цього іоніт відділяли на фільтрі, промивали водою.

Промивні води використовували для розведення сульфату натрію або гіпофосфату натрію. Отриманий фільтрат з концентрацією основного продукту 20% використовували для стабілізаційної обробки води. Іоніт регенерували 5 – 10% соляною кислотою і в подальшому використовували для нейтралізації розчину натрієвої солі диметилсульфонатуфосфінат натрію (ДМСФН).

Для синтезу алкіламінофосфонових кислот використали метилолфосфонову кислоту, отриману при взаємодії фосфористої кислоти, отриманої при гідролізі трихлористого фосфору та параформу або формаліну. Для цього до 10%-го розчину формаліну при охолодженні його сумішшю льоду та хлориду натрію при перемішуванні додавали по краплях розраховану кількість трихлористогофосфору. На першій стадії відбувався гідроліз три хлористого фосфору



Після цього температуру суміші при перемішуванні поступово піднімали до 20 – 30⁰С. При даній температурі суміш витримували 4 – 5 годин, а потім додавали до неї по краплям моноетаноламін. Після змішування реагентів температуру піднімали до 100 – 110⁰С і кип'ятили протягом 3-х годин. При цьому були реалізовані дві стадії процесу отримання нітрилооксиетилендиметилфосфонової кислоти (НОЕДМФК). Надлишок соляної кислоти відганяли, а розчин НОЕДМФК концентрацією 40% використовували як реагент для стабілізаційної обробки води.



4.2.2 Оцінювання ефективності інгібіторів осадковідкладень у мінералізованих водних середовищах

Якщо в різних випадках при використанні систем теплопостачання, охолодження в промисловості та енергетиці проблему осадковідкладень можна вирішувати за рахунок пом'якшення та знесолення води, то в процесах нафтовидобування економічно не вигідно і недоцільно займатись демінералізацією води. В даному випадку проблему осадковідкладень головним чином вирішують при використанні інгібіторів осадковідкладень різних типів. Якщо розглянути хімічний склад шахтних вод різних родовищ України (табл. 4.1 – 4.3), то можна відмітити, що більшість із них містить в значних концентраціях катіони натрію та калію, катіони жорсткості та хлорид аніони. Вміст гідрокарбонатів в основному коливається в межах $48 - 270 \text{ мг/дм}^3$ ($0,78 - 3,93 \text{ мг-екв/дм}^3$). Лише в окремих випадках лужність води сягає $9,0 - 10,7 \text{ мг-екв/дм}^3$. Але в таких водах дещо нижчою є концентрація кальцію $10 - 90 \text{ мг-екв/дм}^3$. Вміст сульфатів змінюється від 5 до 27 мг-екв/дм^3 . Такі склади підтоварних вод нафти сформувались після того, як значна частина карбонатів та сульфатів кальцію виділилась у вигляді осадів. Води, що містять кальцій на рівні $20 - 90 \text{ мг-екв/дм}^3$ при лужності $9,0 - 10,7 \text{ мг-екв/дм}^3$ відносно стабільні за рахунок того, що вони є слабо кислими ($5,0 \leq \text{pH} \leq 6,2$). Є родовища, в яких pH сягає 4,08. Проте такі води є нестабільними, щодо осадковідкладень, тому, що вони вимивають з твердих порід іони кальцію і магнію, що призводить до підвищення pH середовища. Крім того, карбонові кислоти, які присутні у нафтових родовищах і підкисляють воду самі утворюють нерозчинні сполуки у воді з іонами жорсткості.

Як видно із таблиці 4.8 модельні розчини №1 - №4, які наближаються за складом до шахтних вод, а також розчин, близький за складом до води із свердловини №25 Прилуцького нафтового родовища знижували свою жорсткість при нагріванні на $2,8 - 50,3 \text{ мг-екв/дм}^3$. Менше змінювалась жорсткість води в розчинах із низькими концентраціями сульфатів та невисокими концентраціями гідрокарбонат іонів. Проте очевидно, що при підлученні такі розчини стають іще

більш нестабільними. Тому, для їх стабілізації доцільно використовувати інгібітори осадковідкладень.

При проведенні досліджень як стабілізатори осадковідкладень використано відомі фосфонатні інгібітори, такі як ОЕДФК, НТМФК та синтезовані нами фосфінатні інгібітори ДМФК, ДМСФН та фосфонатний інгібітор НОЕДМФК.

Відомо, що карбонатні відклади утворюються при нагріванні розчинів, що містять гідрокарбонат кальцію в концентраціях 2 – 5 мг-екв/дм³. Тому ефективність розроблених інгібіторів щодо карбонатних відкладень можна було б оцінити за результатами отриманими в артезіанській воді (рис. 4.3). Як видно з рисунку відомі інгібітори (ОЕДФК та НТМФК) забезпечували високий рівень стабілізаційного ефекту при використанні у дозах 2 – 5 мг/дм³. Високою також була ефективність синтезованих інгібіторів ДМСФН та НОЕДМФК. Дещо нижчою була ефективність диметилolfосфінової кислоти. Пояснити це можна тим, що вона може утворювати хелатні сполуки лише в лужному середовищі за рахунок дисоціації метилольних груп.

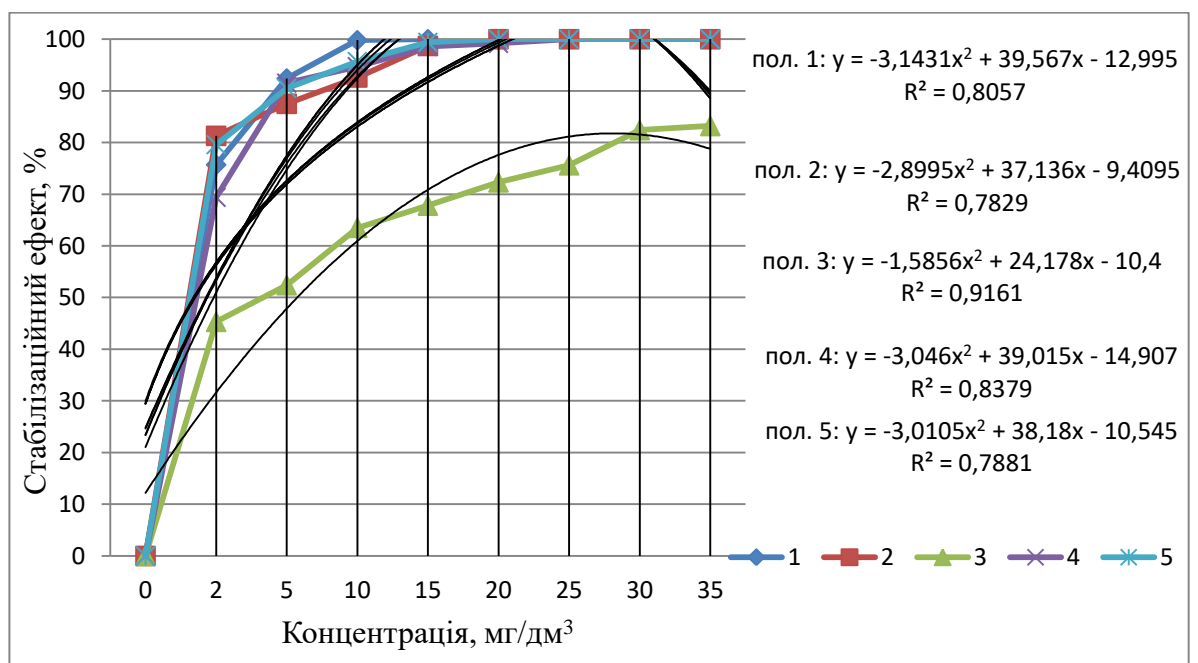
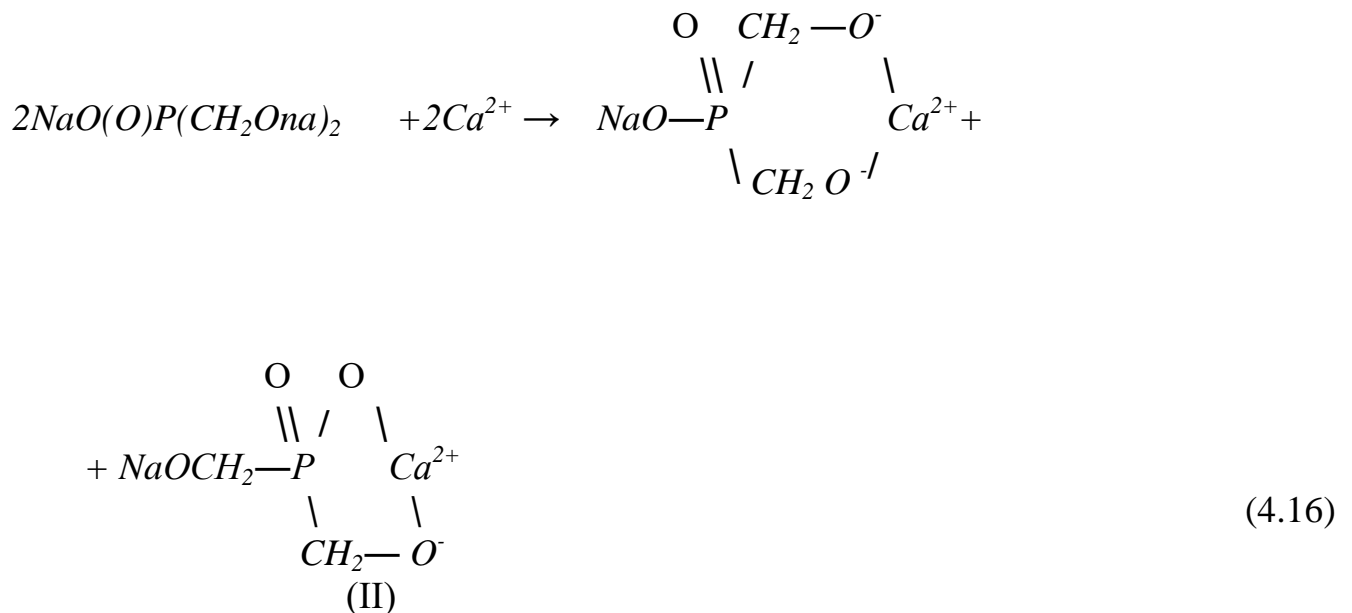


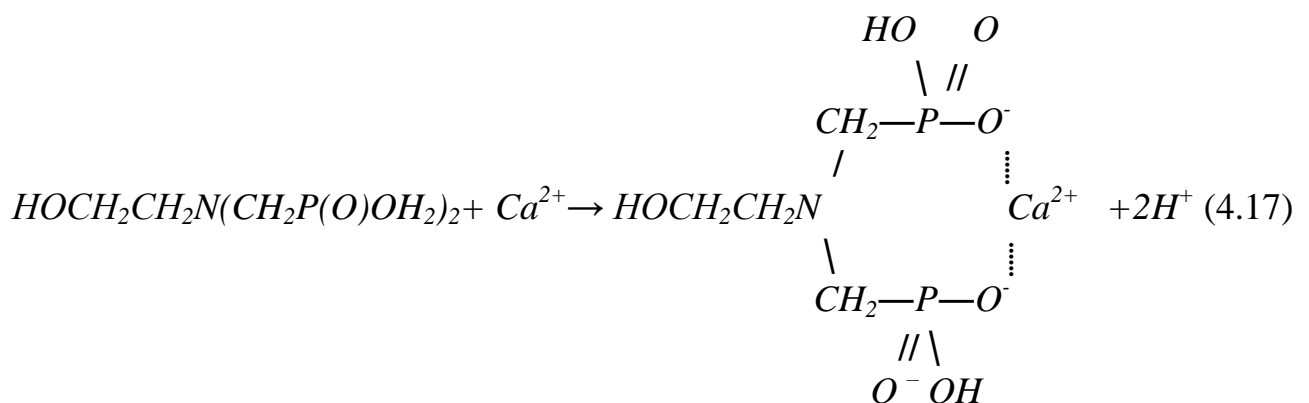
Рисунок – 4.3 Графіки залежності стабілізаційного ефекту від концентрації інгібітору осадковідкладень в артезіанській воді при нагріванні протягом 6 годин

при температурі 95⁰С при використанні ОЕДФК (1), НТМФК (2), ДМФК (3), ДМСФН (4), НОЕДМФК (5)

При цьому можливе утворення хелатних сполук типу



Очевидно, що утворення сполуки (II) більш ймовірно, але п'ятичленний цикл хелату менш стійкий. Структура (I) більш стабільна, проте вона може утворюватись у більш лужному середовищі. При цьому вихід іонізованих молекул незначний. Із іншого боку ДМСФН може утворювати 6-ти членні хелатні комплекси, подібно до ОЕДФК. А НОЕДМФК утворює комплекси подібно до НТМФК.



Не дивлячись на те, що у даному випадку утворюються 8-ми членні цикли, відстані між аніонними групами O у НТМФК такі ж, як і у ОЕДФК, тому дані комплекси є досить стійкими. Вони досить стійкі при взаємодії із сульфатом кальцію, тому НТМФК і подібні їй сполуки досить часто використовують при стабілізації розчинів сульфату кальцію. Разом з тим, як видно з рис. 4.3, дані сполуки є ефективні при стабілізації розчинів карбонату кальцію.

Для оцінки впливу на ефективність інгібіторів осадковідкладень різного рівня мінералізації води було досліджено їх ефективність у 10%-ому розчині хлориду натрію в артезіанській воді (рис. 4.4).

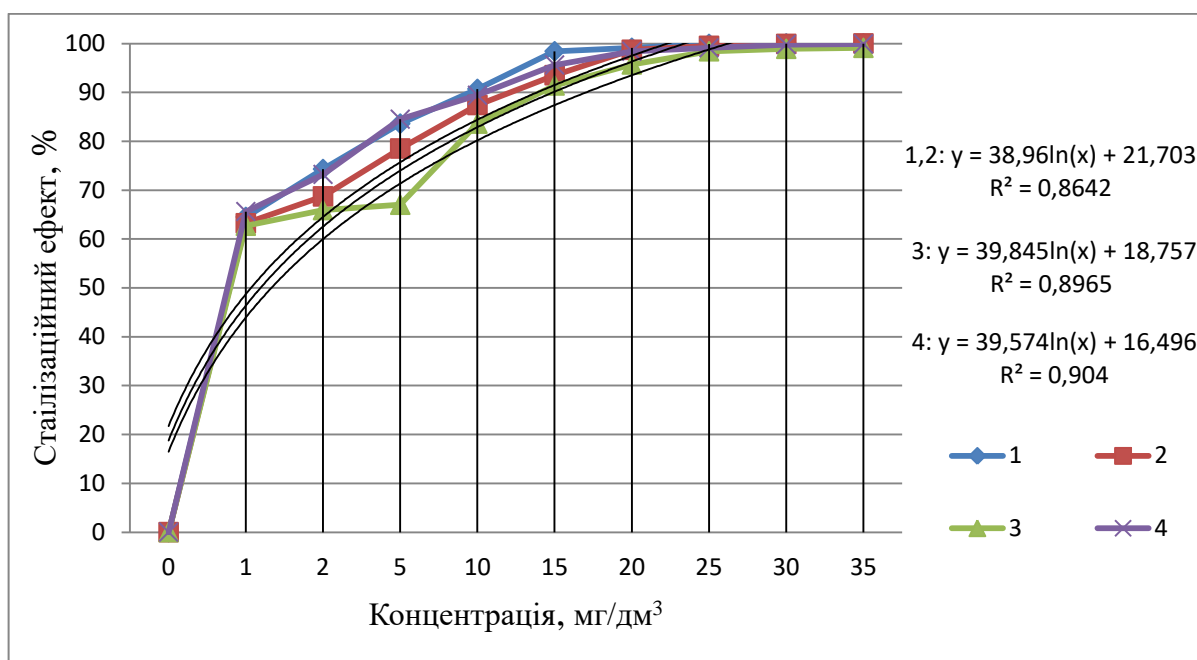


Рисунок – 4.4 Графіки залежності стабілізаційного ефекту інгібіторів ОЕДФК (1), НТМФК (2), ДМСФН (3), НОЕДМФК (4) від концентрації інгібіторів при нагріванні розчину хлористого натрію ($C_{NaCl} = 100$ г/дм³) в артезіанській воді ($J = 4,2$ мг-екв/дм³) при температурі 95⁰С.

Як видно з рисунку, підвищення загального рівня мінералізації води, без зміни концентрацій іонів кальцію та гідрокарбонат аніонів, ефективність інгібіторів накипоутворення не змінилася.

При використанні інгібіторів для стабілізації модельного розчину №1, в якому мінералізація сягала ~ 25 г/дм³, а жорсткість сягала 39,1 мг-екв/дм³,

концентрація кальцію – 21 мг-екв/дм³, ефективність інгібіторів була досить високою (рис. 4.5).

Це пов'язано з тим, що в основному при нагріванні розчину без інгібіторів в осад випадав лише карбонат кальцію.

Концентрація сульфату кальцію лімітувалась вмістом сульфатів – 6,6 мг-екв/дм³. А це значно нижче межі розчинності сульфату кальцію. Тому в даному випадку, як і у разі використання артезіанської води та розчину хлориду натрію у артезіанській воді за високої концентрації іонів Ca^{2+} , головним фактором, що визначав схильність до осадковідкладень була гідрокарбонатна лужність води, яка для всіх трьох випадків (рис. 4.3, 4.4, 4.5) була на рівні 4,2 – 5,26 мг-екв/дм³.

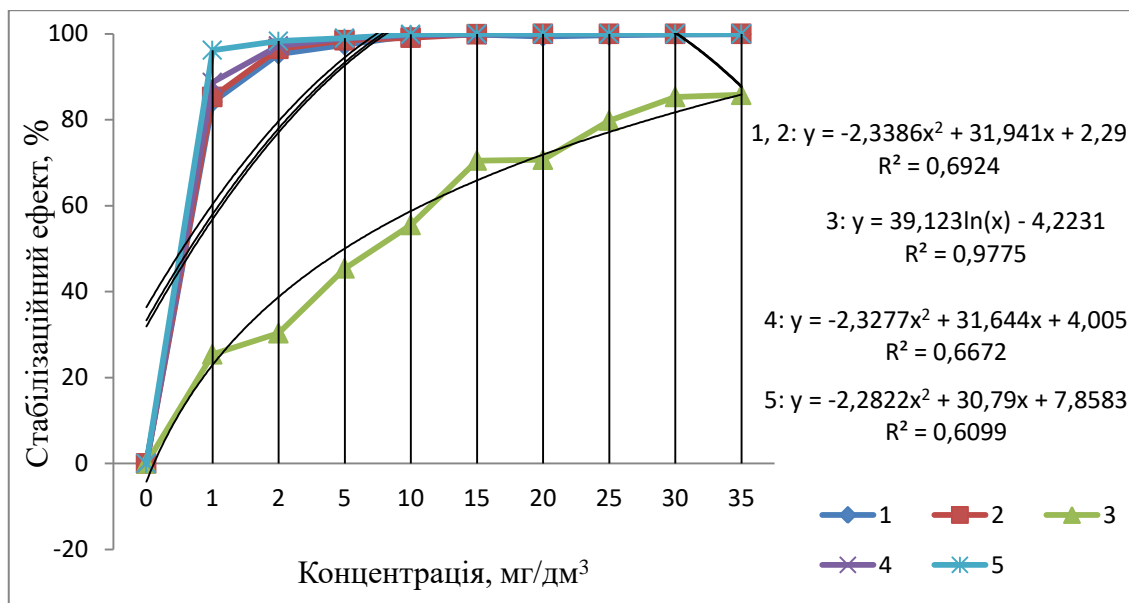


Рисунок – 4.5 Графіки залежності стабілізаційного ефекту інгібіторів осадковідкладень в модельному розчині №1 із підвищенням концентрації інгібітора при нагріванні при температурі 95⁰С протягом 6-ти годин при використанні реагентів: ОЕДФК (1), НТМФК (2), ДМФК (3), ДМСФН (4), НОЕДМФК (5)

Не дивлячись на високу концентрацію іонів кальцію в розчині №2 (180 мг-екв/дм³), вміст сульфатів був занижким (17,5 мг-екв/дм³) для того, щоб відбувалося виділення у вигляді осаду гіпсу.

Зміна жорсткості в даному випадку була на рівні 4,2 мг-екв/дм³ при початковій гідрокарбонатній лужності 5,6 мг-екв/дм³ (табл. 4.6). Тому ефективність фосфонатних та фосфінатних інгібіторів (рис. 4.4) була досить високою.

Уже при концентрації інгібіторів 1 мг/дм³ стабілізаційний ефект сягав 45 – 59%. При 5 мг/дм³ стабілізаційний ефект для всіх інгібіторів перевищував 80%.

Моделльні розчини №3 та №4 характеризувались високими концентраціями сульфатів – відповідно 166 та 350 мг-екв/дм³ при концентрації кальцію відповідно 180 та 190 мг-екв/дм³. Це значно вищі концентрації від розчинності гіпсу ~ 30 мг-екв/дм³. Тому, в обох випадках (табл. 4.9 та рис. 4.7) ефективність інгібіторів була низькою при невисоких концентраціях інгібіторів.

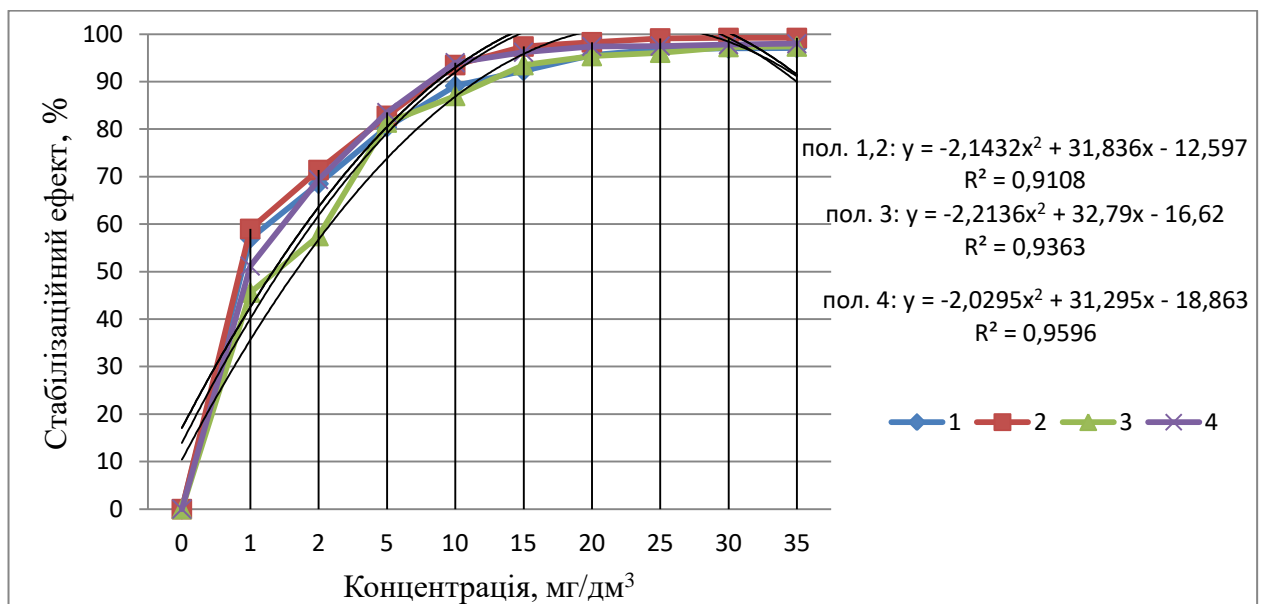


Рисунок – 4.6 Графіки залежності стабілізаційного ефекту інгібіторів залежно від їх концентрації: ОЕДФК (1), НТМФК (2), ДМСФН (3), НОЕДМФК (4) при нагріванні в модельному розчині №2 протягом 6 годин при температурі 95⁰С.

Таблиця 4.9 – Вплив типу та дози інгібітора осадковідкладень на стабільність модельного розчину №3 ($J_k=318$ мг-екв/дм³) по відношенню до накопування ($t=95^0C, \tau=6$ год.)

Реагент	Доза, мг/дм ³	J_k , мг-екв/дм ³	ΔJ , мг-екв/дм ³	СЕ, %
1	2	3	4	5
-	0	280,0	38,0	-
ОЕДФК	2	285,0	33,0	13,2
	10	305,0	13,0	65,8
	20	312,0	6,0	84,2

Продовж. табл. 4.9

1	2	3	4	5
	30	315,0	3,0	92,1
	50	318,0	0,0	100,0
НТМФК	2	290,0	28,0	26,3
	10	312,0	6,0	84,2
	20	314,0	4,0	90,8
	30	318,0	0,0	100,0
	50	318,0	0,0	100,0
ДМСФН	2	282,0	36,0	5,3
	10	310,0	8,0	78,5
	20	3102,0	6,0	84,2
	30	315,0	3,0	92,1
	50	316,0	2,0	94,7
НОЕДМФК	2	288,0	30,0	21,0
	10	313,0	5,0	86,8
	20	314,0	4,0	90,5
	30	317,0	1,0	97,4
	50	318,0	8,0	100,0

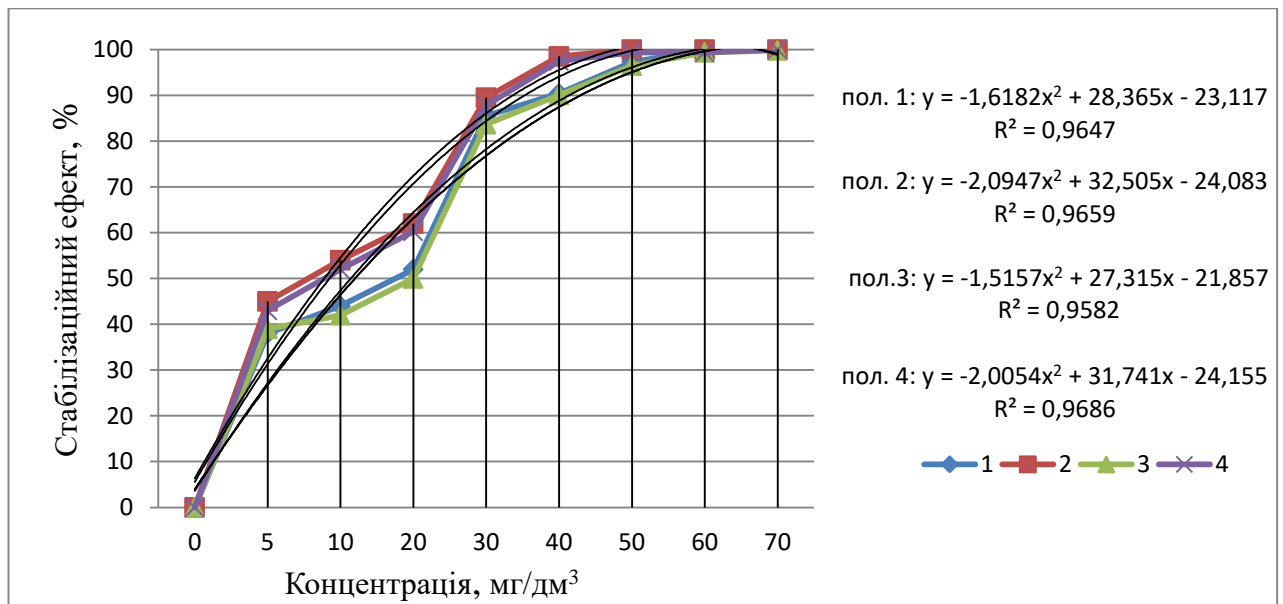


Рисунок – 4.7 Графіки залежності стабілізаційного ефекту від концентрації та типу інгібітора осадковідкладень при нагріванні у модельному розчині №4 при 95⁰С протягом 6 годин при використанні реагентів: ОЕДФК (1), НТМФК (2), ДМСФН (3), НОЕДМФК (4)

ОЕДФК та ДМСФН в розчині №3 забезпечували стабілізаційний ефект > 90% при концентраціях вищих 30 мг/дм³, а нітрилфосфонові кислоти при концентраціях > 20 мг/дм³. Децю вищою була ефективність нітрилфосфонових

кислот і в розчині №4. Це пов'язано з тим, що дані сполуки мають специфічну структуру, що забезпечує ефективне їх комплексоутворення із кальцієм в сполуках сульфату кальцію.

Із приведених результатів видно, що розроблені інгібітори, наряду з відомими інгібіторами забезпечують ефективну стабілізацію шахтних вод, що утворюються в процесі нафтовидобування, по відношенню до осадко відкладення [249, 250].

4.3 Розробка інгібіторів корозії металів у мінералізованих водах нафтовидобування та водно-нафтових сумішах

4.3.1 Оцінювання ефективності інгібіторів корозії металів в мінералізованих водах

Як було показано раніше, мінералізовані середовища мають вищу корозійну активність до металів, у порівнянні із прісною водою (табл. 4.6). При цьому у мінералізованій воді швидкість корозії сталі Ст3 приблизно у 1,5 – 2,0 рази вища, в порівнянні із прісною водою. Для кольорових металів (мідь, латунь) при переході від прісної до мінералізованої води швидкість корозії зростає майже на порядок. Пов'язане це з тим, що захисна дифузійна плівка продуктів корозії на поверхні кольорових металів у прісній воді значно міцніша і надійно захищає метал від контакту з водою. У розчинах з високою електропровідністю анодна і катодна зони на поверхні металу можуть бути досить віддалені через високу електропровідність розчину. Тому, анодне розчинення металу можливе з переходом іонів у розчин без утворення дифузного бар'єрного шару. Дані процеси корозії, як правило обумовлені кисневою деполяризацією. Але в окремих випадках, особливо для металів, які в ряду активностей стоять до водню, деполяризатором можуть бути іони водню. Можливе також окислення металу при взаємодії з водою. В цілому, якщо врахувати, що присутні у мінералізованій воді хлорид-аніони (можливо і сульфати) руйнують захисну плівку з продуктів корозії

або захисну кисневу плівку, то вибрати надійні інгібітори корозії металів є складною проблемою.

Відомо, що розглянуті вище інгібітори осадковідкладень на основі фосфонових та фосфінових кислот, так само як і поліфосфати та ортофосфати є ефективними інгібіторами корозії сталі пасиваційного типу [255]. Дані речовини сприяють стабілізації кисневої плівки на поверхні металу. Особливо плівка стабільна, а ефективність інгібіторів висока в присутності іонів цинку при інтенсивній аерації розчину. Розчинність кисню тим вища, чим менший рівень мінералізації води. Тому даний фактор може суттєво впливати на ефективність інгібіторів пасиваційного типу. Як інгібітори пасиваційного типу в даній роботі були використані відомі та розроблені нами стабілізатори накипоутворення, такі як ОЕДФК, НТМФК, ДМСФН та НОЕДМФК.

Результати по оцінці впливу ОЕДФК в присутності іонів цинку на корозію металів у різних водних середовищах приведені в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Оцінка ефективності ОЕДФК ($D=10 \text{ мг/дм}^3$) в присутності іонів цинку ($D=5 \text{ } 10 \text{ мг/дм}^3$) як інгібітора корозії сталі в різних водних середовищах при температурі 25°C

Метал	Водне середовище	Швидкість корозії сталі, $\text{г/м}^2\text{год}$	Коефіцієнт зниження швидкості корозії	Ступінь захисту сталі від корозії, Z, %
1	2	3	4	5
Сталь Ст3	Водопровідна вода	0,0031	12,5	92,0
	Артезіанська вода	0,0028	11,57	91,4
	Модельний розчин №1	0,0489	0,98	-
	Модельний розчин №2	0,0632	1,00	-
	Модельний розчин №3	0,681	0,98	-
Сталь Ст20	Водопровідна вода	0,0028	14,0	92,9
	Артезіанська вода	0,0025	14,5	93,1
	Модельний розчин №1	0,0462	0,99	-
	Модельний розчин №2	0,0627	1,00	-
	Модельний розчин №3	0,0674	0,98	-
Мідь М-2	Водопровідна вода	0,0015	3,53	71,7
	Артезіанська вода	0,0017	4,41	77,3
	Модельний розчин №1	0,0375	1,00	-
	Модельний розчин №2	0,0272	0,89	-
	Модельний розчин №3	0,0307	0,98	-
Латунь Л-62	Водопровідна вода	0,0015	4,40	77,2
	Артезіанська вода	0,0075	1,49	32,9

Продовж. табл. 4.10

	2	3	4	5
	Модельний розчин №1	0,0390	0,99	-
	Модельний розчин №2	0,0350	0,97	-
	Модельний розчин №3	0,0392	0,99	-

Як видно із таблиці інгібітор надійно захищає сталь Ст20 та Ст3 у водопровідній та артезіанській воді при 25⁰С. Обумовлено це тим, що у даних середовищах у прісних водах концентрація кисню сягає 8 – 10 мг/дм³ при низькій концентрації хлоридів та сульфатів.

Ступінь захисту від корозії в обох випадках перевищує 90%, а швидкість корозії в обох випадках суттєво знизилась в порівнянні з необробленим середовищем. Менш виражений інгібуючий ефект був для міді та латуні. Очевидно це пов'язано з тим, що швидкість корозії даних металів навіть без інгібіторів корозії була невисокою. В усіх інших середовищах, мінералізація яких була більше 25 г/дм³ ефекту зниження швидкості корозії не було відмічено. Головна причина в тому, що хлориди та сульфати руйнують захисну пасиваційну плівку.

Ефективність інших фосфонатних та фосфінатних інгібіторів була оцінена на прикладі корозії сталі Ст20 (табл. 4.11).

Як видно із таблиці у мінералізованому розчині (модельний розчин №3), жодний із інгібіторів не забезпечив зниження корозії сталі. Очевидно, що за високих концентрацій хлоридів та сульфатів формування пасиваційної кисневої плівки неможливе. При цьому із зростанням мінералізації розчину знижується розчинність кисню у воді.

Таблиця 4.11 – Вплив швидкості корозії та ступеню захисту сталі Ст20 на корозію в модельному розчині №3 від концентрації інгібітора пасиваційного типу

Інгібітор	Концентрація інгібітора, мг/дм ³	Швидкість корозії сталі, г/м ² год	Коефіцієнт гальмування корозії сталі	Ступінь захисту від корозії, %
1	2	3	4	5
ОЕДФК	2	0,0589	0,866	відсутній
	5	0,0654	0,962	відсутній
	10	0,0636	0,935	відсутній
НТМФК	5	0,0602	0,885	відсутній

Продовж. табл. 4.11

	2	3	4	5
	10	0,0678	1,0	відсутній
	15	0,00618	0,91	відсутній
ДМСФН	5	0,00635	0,94	відсутній
	10	0,00639	0,54	відсутній
	15	0,00677	1,0	відсутній
НОЕДМФК	5	0,00649	0,95	відсутній
	10	0,00651	0,96	відсутній
	15	0,00680	1,0	відсутній

Відомо, що в мінералізованих водах кращими є інгібітори адсорбційного типу, які здатні тонкою плівкою сорбуватись на поверхні металу, суттєво знижуючи швидкість окислення металу при взаємодії із водою. Про ефективність використаних нами інгібіторів можна судити по результатах приведених в таблиці 4.12.

Насамперед слід відмітити, що будь який із використаних інгібіторів був ефективним лише при значних концентраціях 25 – 50 мг/дм³. З переходом від модельного розчину №1 до розчину №3 корозійна активність води зростала, а ефективність інгібіторів знижувалась.

Таблиця 4.12 – Ефективність інгібіторів корозії сталі Ст20 адсорбційного типу в модельному розчині №2 (I) та №3 (II)

Інгібітор	Концентрація інгібітора, мг/дм ³	Швидкість корозії сталі, г/м ² год		Коефіцієнт гальмування корозії сталі		Ступінь захисту сталі від корозії, %	
Тіокарбамід	10	0,00649	0,0651	1,047	1,037	4,50	3,85
	25	0,0347	0,0322	1,960	2,096	48,98	52,38
	50	0,0188	0,0211	3,598	3,199	72,22	68,75
1,2,3-бензотріазол	10	0,0490	0,0520	1,389	2,298	78,57	56,52
	25	0,0361	0,0370	1,884	1,824	47,37	55,56
	50	0,0148	0,0162	4,595	4,167	78,26	76,19
п-диметиламінобензойна кислота	10	0,0337	-	2,018	-	-	-
	25	0,0225	-	3,022	-	-	-
	50	0,0210	-	3,238	-	-	-
бензімідазол	10	0,0540	0,0570	1,259	1,184	20,63	15,54
	25	0,0330	0,0425	2,061	1,588	52,38	37,48
	50	0,0162	0,0193	4,198	3,497	76,20	71,43
тіосемінарбазид	10	0,0427	-	1,607	-	37,50	-
	25	0,0423	-	1,608	-	37,52	-
	50	0,0331	-	2,054	-	52,38	-

Із використаних кращими були бензотриазол та бензімідазол. Ступінь захисту сталі від корозії при концентрації 50 мг/дм³ сягав 71 – 78%.

Очевидно, що дані інгібітори перспективні при захисті сталі від корозії у мінералізованих водах.

4.3.2 Розроблення інгібіторів корозії металів у водно-нафтових сумішах

На сьогодні для захисту металів у водно-нафтових сумішах частіше за все використовують інгібітори на основі алкілімідазолінів, суміші алкілімідазолінів з алкілпірідінієвими та/або четвертинними амонійними сполуками розчинними в середовищі метанолу. До них відносяться інгібітори «Корр Мастер 1045» (ТУ 2458 – 003 – 50622652 – 2002), «АКМА» (ТУ 2415 – 005 – 39174041 – 2002), «JN – ЕСО168» (ТУ У24.5 – 34841217 – 002:2008). Головним чином дані інгібітори використовуються для захисту від корозії нафтопромислового обладнання.

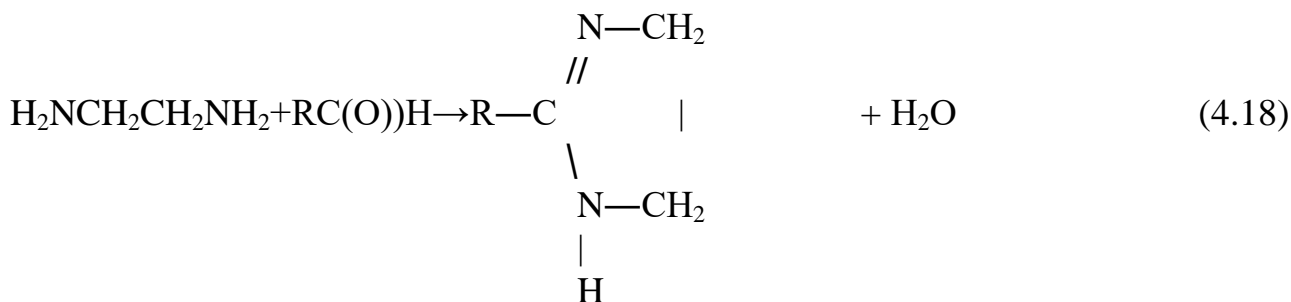
Головним недоліком даних інгібіторів є високі ціни при відносно значних їх витратах в корозійне середовище. Так інгібітор «JN – ЕСО168» ефективний при дозах 50 мг на 1 дм³ воднонафтової суміші. Тому актуальною залишається розробка ефективних доступних інгібіторів корозії металів у водно-органічних середовищах.

Відомо, що головними компонентами таких інгібіторів корозії є імідазоліни. Імідазоліни – термічно стабільні азотмісткі органічні сполуки. Будучи ліпофільними вони розчиняються в неполярних органічних розчинниках та диспергують у водних середовищах. Здатність імідазолінів утворювати катіони дозволяє їм адсорбуватись на негативно зарядженій поверхні металів, волокон, пластмас, скла та мінералів. Враховуючи, що алкільні радикали імідазолінів включають 16 – 18 атомів вуглецю, що надає молекулам імідазолінів гідрофобність, то зрозуміло, що при сорбції імідазолінових груп до тієї чи іншої поверхні відбувається її гідрофобізація за рахунок високомолекулярних алкільних груп.

Імідазоліни відносяться до інгібіторів корозії змішаного типу, так як знижують швидкість анодного розчинення заліза та катодного відновлення водню. Як поверхнево-активні речовини, імідазоліни мають катіоноактивні властивості, є хорошими емульгаторами, утворюють водорозчинні солі.

Плівкоутворення та антикорозійні властивості сприяють їх використанню в промисловості в якості інгібіторів корозії. Це обумовлено тим, що імідазоліни адсорбуються на границі метал-розчин та сприяють формуванню мономолекулярного гідрофобного шару, що відштовхує воду, сповільнюючи швидкість корозії металу.

Незаміщені 2-імідазоліни отримують циклізацією N, N' диформілетилендіаміну при температурі 400 – 600⁰С в присутності силікагелю. Заміщені 2-алкіл імідазоліни, що можуть бути інгібіторами корозії металів отримують при взаємодії карбонових кислот з 1,2 етилендіаміном в присутності n-толуолсульфо кислоти [256]



Не дивлячись на те, що ряд авторів вважає конденсацію поліетиленполіамінів з карбоновими кислотами найбільш зручним методом синтезу імідазолінів [257, 258], дані процеси протікають непросто. Насамперед для реалізації процесу синтезу необхідно використовувати температури на рівні 200 – 300⁰С при тривалому часі реакції. При цьому виходи основного продукту реакції не перевищують 70 – 80% при значній кількості побічних продуктів у реакційній суміші. Так у роботі [259] було показано, що при конденсації бензойної кислоти з диетилентриаміном при 200 – 275⁰С протягом 18 годин отримали суміш продуктів, в якій методом газо-рідинної хроматографії виділено сім речовин. Одну речовину ідентифікувати не вдалось. Серед інших були 2-феніл-2-

імідазолін, 2 аміноетил-2-бензамідоетиламін, 1-(2-аміноетил)-2-феніл-2-імідазолін, 1(2-бензамідоетил)-2-феніл-2-імідазолін, 1-бензоїл-2-феніл-2-імідазолін та 2,2' дибензамідодиетиламін.

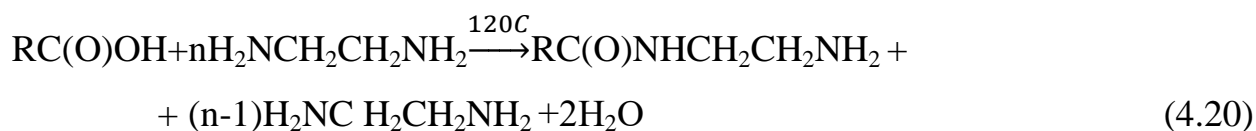
Із приведених результатів видно, що за таких жорстких умов відбувалось не лише утворення різних побічних продуктів, але і проходила фрагментація молекули диетилентриаміну з розривом досить міцних С – N зв'язків.

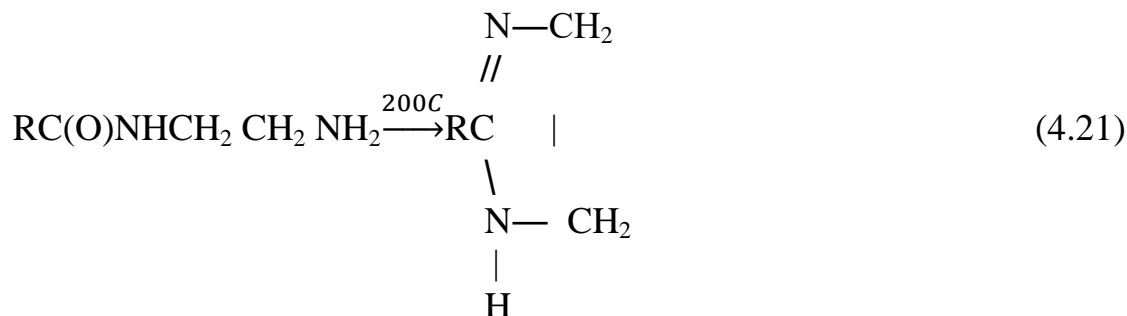
Очевидно, що отримання сумішей складних речовин при синтезі інгібіторів не може бути цікавим результатом. Тому можна йти шляхом заміни диетилентриаміну на більш стійкий етилендіамін, як це показано в роботі [256] (реакція 4.18). Проте і в цьому випадку виникає ряд проблем. При змішуванні карбонової кислоти з діаміном утворюється сіль. Але при нагріванні її до температур вищих 140⁰С із суміші відганяється етилендіамін, який кипить при температурі ~ 116⁰С. Тому при нагріванні карбонових кислот з етилендіаміном без розчинників, навіть при використанні 3^x та 5^{ти} кратного надлишку етилендіаміну при температурі 144 – 145⁰С імідазолін отримати не вдалося. Головними продуктами були NN'-етилендіаміди карбонових кислот (реакція 4.19). Надлишок етилендіаміну відганяли з реакційної суміші, тому, що інакше температуру підняти вище 120⁰С було неможливим.



де R=C₅H₁₁, C₆H₁₃

Слід відмітити, що провести процес з отриманням моноаміду на першій стадії при знаному надлишку етилендіаміну не вдалось. При реалізації цієї реакції на першій стадії, можливим було б нагрівання моноаміду на другій стадії до температур, необхідних для реалізації процесу гетероциклізації.





Проте дані реакції реалізувати не вдалось при багаторазовому повторенні процесу. Очевидно при температурах до 120⁰С утворення аміду не відбувається. При температурі 140 – 145⁰С відбувається процес утворення аміду, але практично одночасно по двох аміногрупах з утворенням діаміду, як це показано в реакції 4.19.

Проблему синтезу алкілімідазолінів з високим виходом вдалось вирішити при проведенні реакції в розчині. Кращим розчинником виявляється октанол – 1, який кипить при 194,5⁰С. Ця температура достатня для гетероциклізації моноаміду, що утворюється при взаємодії карбонової кислоти з поліетиленполіаміном. Діаміди в даному випадку утворюються повільніше, тому, що розчин розведений і необхідна для циклізації температура досягається з самого початку процесу. При цьому утворена молекула моноаміду досить швидко перетворюється в імідазолін.

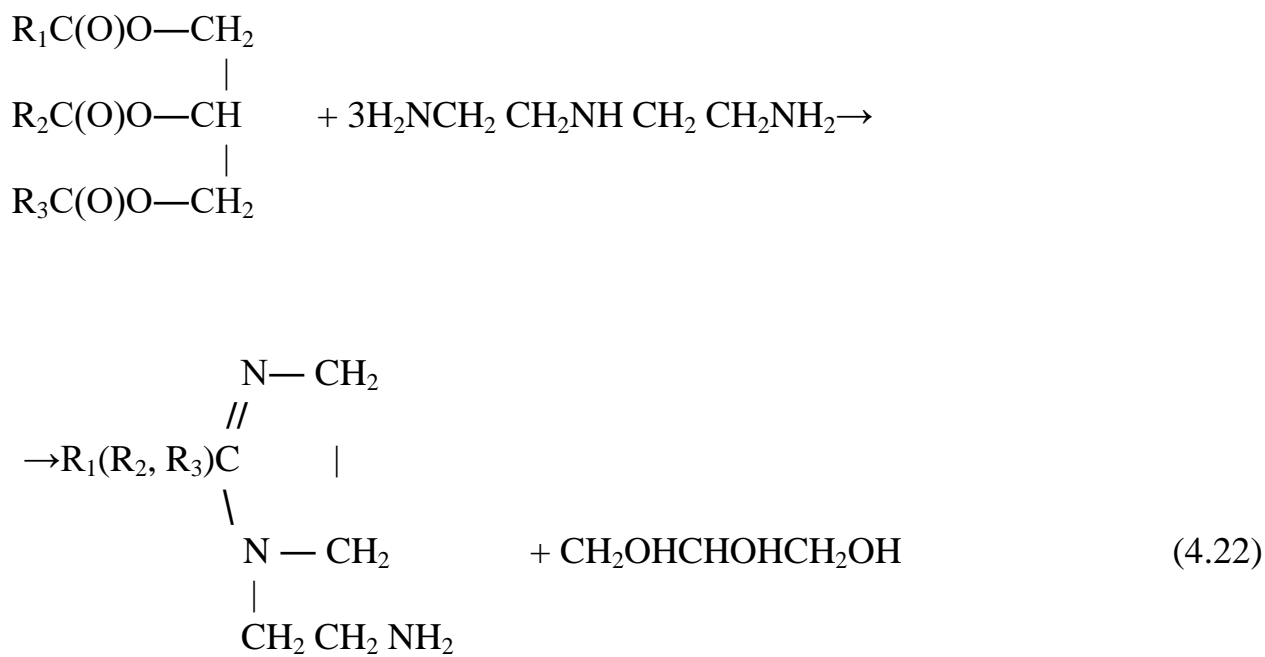
Даний процес було реалізовано при взаємодії капрілової кислоти з диетилентріаміном. Для цього суміш 0,5 моля каприлової кислоти та 0,6 моля диетилентріаміну в 250 см³ октанолу-1 нагрівали при постійному перемішуванні до температури 180 – 190⁰С в реакторі, постійно відганяючи реакційну воду. Через 12 годин суміш після охолодження перенесли в колбу Кляйзена і у вакуумі відігнали розчинник з надлишком аміну. Їх доречно використовувати в наступному синтезі. Отриманий 1-(2аміноетил) – 2-нонілімідазолін очищали перекристалізацією із пентану. Вихід 95%. Він добре розчиняється у метанолі. Тому у виробництві можна повністю використовувати реакційну суміш розчиняючи її в метанолі. Метанольний розчин можна дозувати безпосередньо в середовище, де передбачається його використання для захисту металів від корозії.

Головним недоліком даного процесу є те, що при високих цінах на поліетиленполіаміни використовувати дорогі карбонові кислоти неможливо. Раніше карбонові кислоти замінювали на відходи отримання целюлози – кислоти талового масла. Насьогодні, коли на Україні целюлозу не одержують, доставляють відходи талового масла із Росії не рентабельно. Та і будувати виробництво на використанні відходів без нормованих показників якості недоречно. З іншої сторони, карбонові кислоти з алкільним радикалом $C_{16} - C_{18}$ на сьогодні коштують більше 1000 грн/кг. Крім того, на ринку України вони відсутні. Олія соняшникова навіть високої якості коштує ~ 30 грн/кг. Якщо взяти технічний продукт при оптовому використанні, то його вартість не перевищує 20 грн/кг. Якщо врахувати, що маса карбонової кислоти при синтезі імідазолінів складає 80 – 85% від загальної маси реагентів, то зрозуміло, що доцільно в процесах отримання імідазолінів карбонові кислоти замінити на олію. При цьому олія, що є ефіром жирних кислот, значно легше реагує з поліалкіленполіамінами, в порівнянні із кислотами. Крім того, жирні кислоти рослинних олій містять значну кількість ненасичених зв'язків, тому їх продукти плавляться при нижчих температурах, в порівнянні із насиченими карбоновими кислотами. Тобто на відміну від твердих імідазолінів отриманих із насичених карбонових кислот при використанні олії будуть отримані продукти із низькою температурою плавлення, а при кімнатній температурі вони будуть рідкими. Вони повинні добре розчинятись як у гідрофобних органічних розчинниках, так і в полярних органічних розчинниках.

Нами було проведено синтез алкілімідазолінів з використанням соняшникової олії та диетилентриаміну і етилендіаміну. Реакцію проводили в октанолі-1. Для цього до 0,1 моля олії (з розрахунку середньої молекулярної маси олії 932 в.о. при вибраній середній молекулярній масі жирної кислоти 280 в.о.) додали 0,3 моля диетилентриаміну та 250 см³ октанолу-1. Суміш нагріли при перемішуванні до 190⁰С в реакторі. Суміш витримали при даній температурі 6 годин постійно відганяючи реакційну воду. Після цього суміш охолодили і розчинник відігнали у вакуумі. В залишку в'язка світлокоричнева рідина. Її після

розчинення в метанолі використовували як інгібітор корозії під шифром АС-1. Про проходження реакції з отриманням імідазоліну судили по сигналах в ПМР спектрі в області 3,2 – 3,7 м.д.

В даному випадку основним процесом було проходження реакції

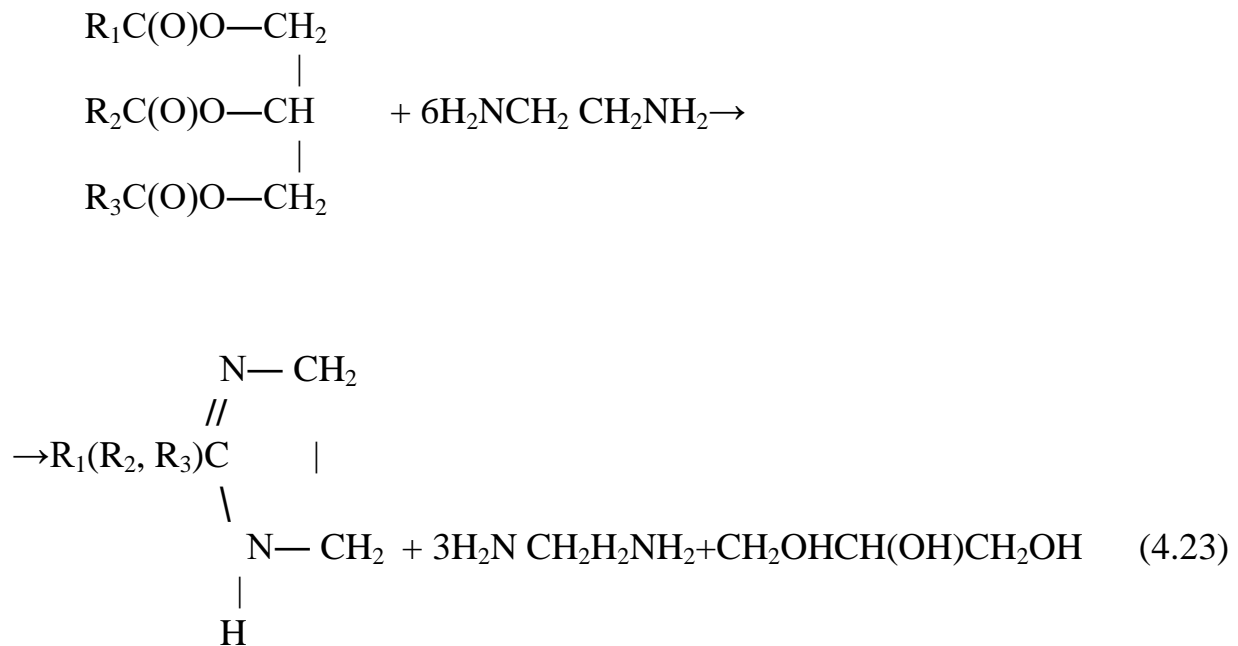


де R_1, R_2, R_3 – радикали карбонових кислот в олії

Якщо врахувати, що ціна діетилентриаміну сягає 1400 грн/кг, а ціна чистого етилендіаміну 1200 грн/кг і витрата етилендіаміну на отримання 1 кг імідазоліну на 30% менша, то доцільно було б провести синтез з використанням етилендіаміном.

При цьому використали суміш 50%-го водного етилендіаміну з олією у октанолі 1. До 950 г олії додали 240 г 50% розчину етилендіаміну та 500 см³ октанолу 1. Суміш при перемішуванні поступово нагріли до 190⁰ в реакторі відганяючи воду та надлишок аміну з домішками октанолу. Після 6-ти годинного нагрівання, коли вода перестала відганятись, суміш охолодили і відігнали у вакуумі октанол. В залишку світлокоричнева рідина, яку після розчинення в метанолі використовували як інгібітор (під шифром АС-2). Водно-амінну суміш переганяли відбираючи фракцію з температурою кипіння 116⁰С. Отриманий водний розчин етилендіаміну, так само як і відігнаний октаном придатні для повторного використання.

В даному випадку процес проходив за реакцією 4.23



де $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ – радикали карбонових кислот в олії

Отримані інгібітори добре розчиняються у метанолі, ацетоні, бензолі, хлороформі та інших розчинниках. Враховуючи те, що їх в основному застосовували у емульсіях води та нафти, ми вибрали в якості розчинника метанол.

4.3.3 Оцінювання ефективності інгібіторів корозії сталі у нафті в присутності мінералізованих вод

Головним чином водо-нафтові суміші отримані при видобуванні нафти та при її транспортуванні є корозійно активними для металів через наявність домішок мінералізованої води та карбонових кислот. При цьому кислі домішки підвищують швидкість корозії сталі в десятки разів. Але в присутності нафти та інгібіторів корозії цей ефект дещо знижується.

На початку досліджень по ефективності інгібіторів корозії ми випробували відомий інгібітор «JN-ECO168» в 3%-ному розчині хлористого натрію (рис. 4.8).

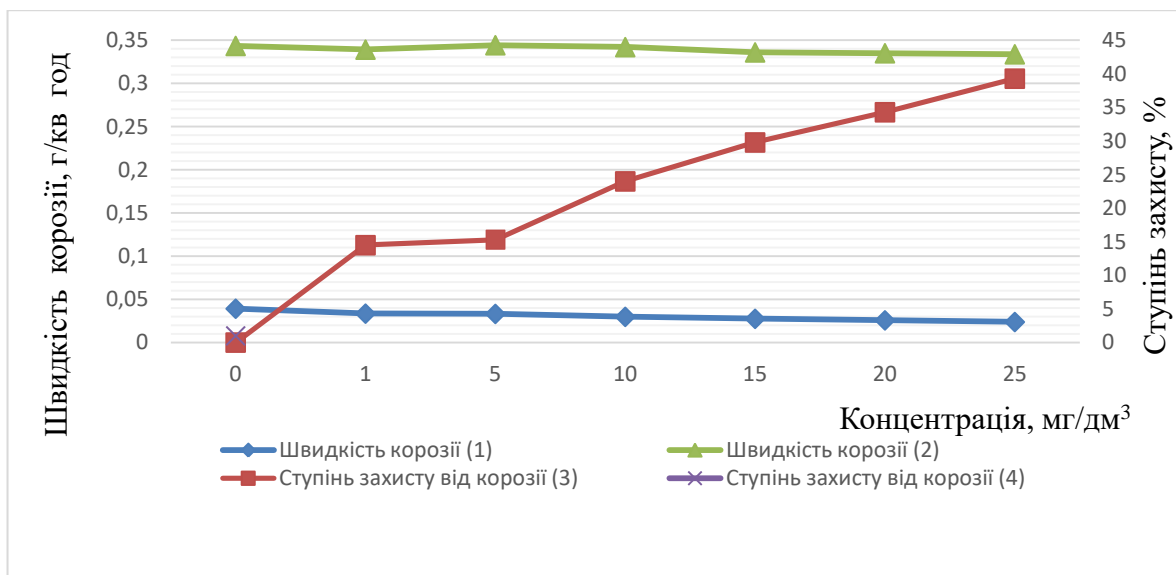


Рисунок – 4.8 Графіки залежності швидкості корозії сталі Ст20 (1;2), ступеню захисту від корозії (3; 4) від концентрації інгібітора «JN-ECO-168» в 3% розчині NaCl при температурі 25⁰C (1; 3) та 80⁰C (2; 4)

Як видно з рисунку 4.8 інгібітор до певної міри знижує швидкість корозії сталі Ст20 при температурі 25⁰C. Ступінь захисту від корозії при концентрації інгібітора 25 мг/дм³ сягає близько 40%. При 80⁰C даний інгібітор не ефективний. Це можна пояснити тим, що інгібітори адсорбційного типу на основі імідазолінів ефективні в присутності органічних речовин, за допомогою яких інгібітор формує гідрофобну адсорбційну плівку на поверхні металу. Механізм захисної дії наступний. Спочатку молекули імідазоліну за рахунок катіонних груп (імідазолінових кілець) сорбуються на негативно зарядженій поверхні металу. Як правило, імідазолінові інгібітори є поверхнево активними речовинами з досить довгими алкільними групами (C₁₆ – C₁₈). Тому на поверхні металу сорбуються, як правило, позитивно заряджені азот місткі гетероцикли, а на гідрофобних алкільних групах сорбуються молекули нафти або інші органічні речовини. Саме завдяки такому механізму на поверхні сталі утворюється стабільна гідрофобна плівка, яка тормозить процеси анодного розчинення металу та катодного розчинення водню. Це підтверджують результати наведені на рис. 4.9

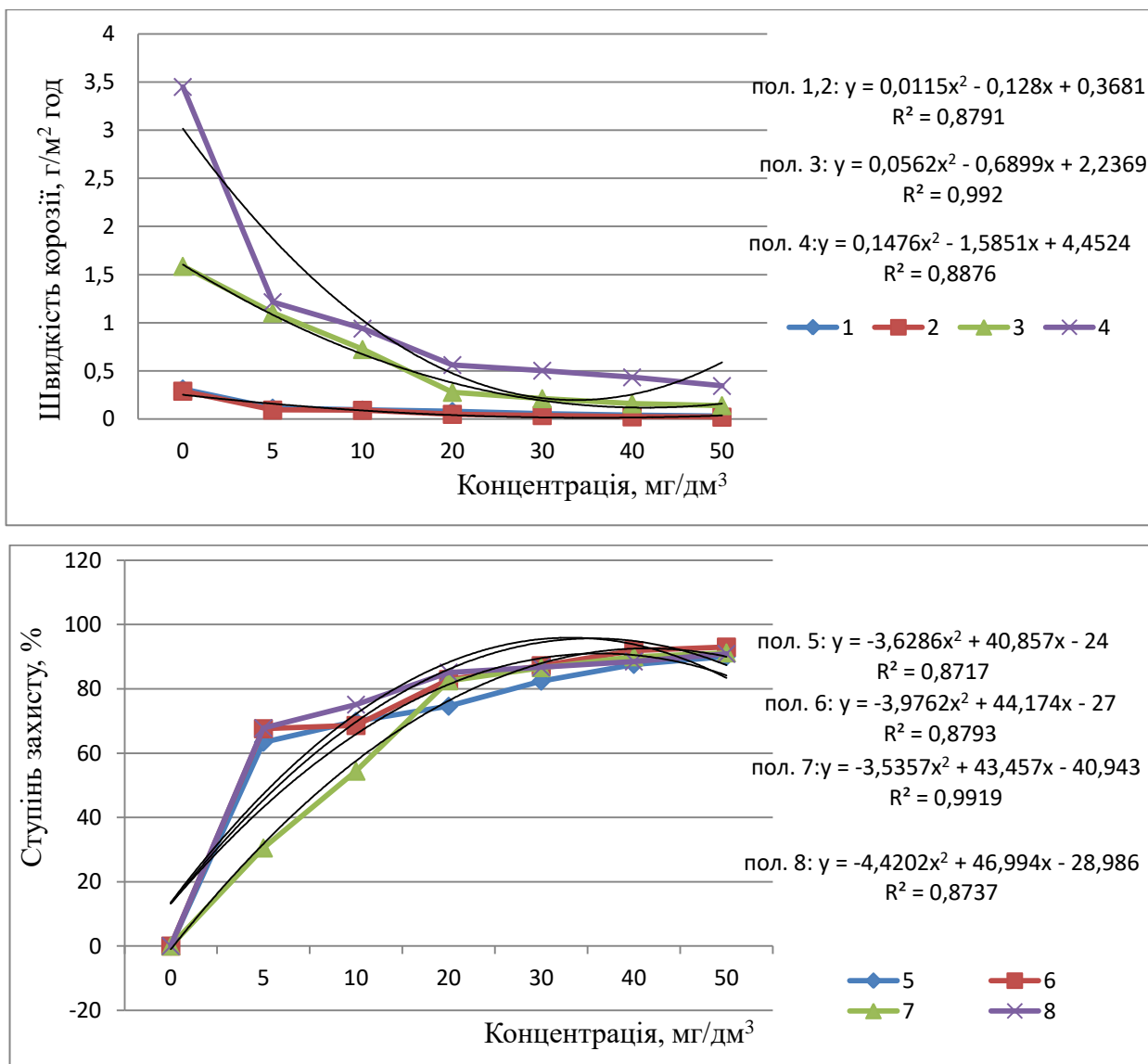


Рисунок 4.9 Графіки залежності швидкості корозії (1; 2; 3; 4) ступеню захисту від корозії (5; 6; 7; 8) сталі Ст20 від концентрації інгібітора «JN-ECO-168» при температурі 80⁰С у водно нафтовій суміші складу: 800 см³ 3% NaCl та 200 см³ нафти (1:5); 200 см³ 3% NaCl та 800 см³ нафти із вмістом оцтової кислоти г/дм³: 0,0 (2; 6), 0,5 (3; 7), 3,0 (4; 8).

Так, у середовищі, яке складається з 8 частин 3% NaCl та 2 частин нафти при 80⁰С швидкість корозії була на рівні 0,3125 г/м²год. А при використанні інгібітора уже при концентрації 5 мг/дм³ швидкість корозії знизилась більше як у двічі (ступінь захисту від корозії сягав 63%), а при концентрації інгібітора 50 мг/дм³ швидкість корозії знизилась більше як на порядок (ступінь захисту від корозії сягав 90,1%).

При наявності у суміші 3% розчину хлориду натрію (2 частини), нафти (8 частин), оцтової кислоти швидкість корозії зростає до 1,58722 г/м²год при концентрації кислоти 0,5 г/дм³ і до 3,4508 г/м²год при концентрації кислоти 3 г/дм³. Це дуже високі значення швидкості корозії, що призводять до швидкого руйнування трубопроводів та обладнання із нелегованої сталі. При швидкості корозії більше 3 мм/рік ресурс нафтопроводів буде вичерпаний досить швидко. Запобігають цьому шляхом зниження вмісту у нафті водної фракції, нейтралізації кислот та застосування інгібіторів корозії. У даному випадку інгібітор «JN-ECO-168» забезпечував надійний захист як у середовищі без кислоти, так і у середовищі з концентрацією кислоти 0,5 та 3 г/дм³ (рис. 4.7). При концентраціях інгібітора 40 – 50 мг/дм³ швидкість корозії знижується на порядок, а ступінь захисту від корозії сягає 90 – 93%.

Значною мірою ефективність інгібітора корозії на імідазоліновій основі залежить від температури (рис. 4.10).

Як видно з рисунку 4.10 швидкість корозії сталі Ст20 у водно-нафтовій суміші різко зростає із підвищенням температури від 30 до 80⁰С.

Проте із підвищенням температури зростає і ефективність інгібітора корозії. При 30⁰С при концентрації інгібітора 25 мг/дм³ ступінь захисту сягає всього 44%, при 60⁰С – 60%, а при 80⁰С – 76%. При 80⁰С і при концентрації інгібітора 50 мг/дм³ (рис. 4.9) у водно-нафтовій суміші ступінь захисту перевищує 90%.

Із рис. 4.10 видно, що імідазоліновий інгібітор забезпечує високий ступінь захисту від корозії сталі Ст20 навіть при співвідношенні об'ємів 3% розчину NaCl та нафти як 95:5 та при наявності в суміші оцтової кислоти.

При зростанні концентрації оцтової кислоти до 3 г/дм³ у водно-нафтовій суміші ефективність інгібітора «JN-ECO-168» різко знижується при низьких температурах (рис. 4.11). Навіть при дозі інгібітора 50 мг/дм³ ступінь захисту від корозії при 25⁰С знижується до 17%, при 40⁰С – до 43%.

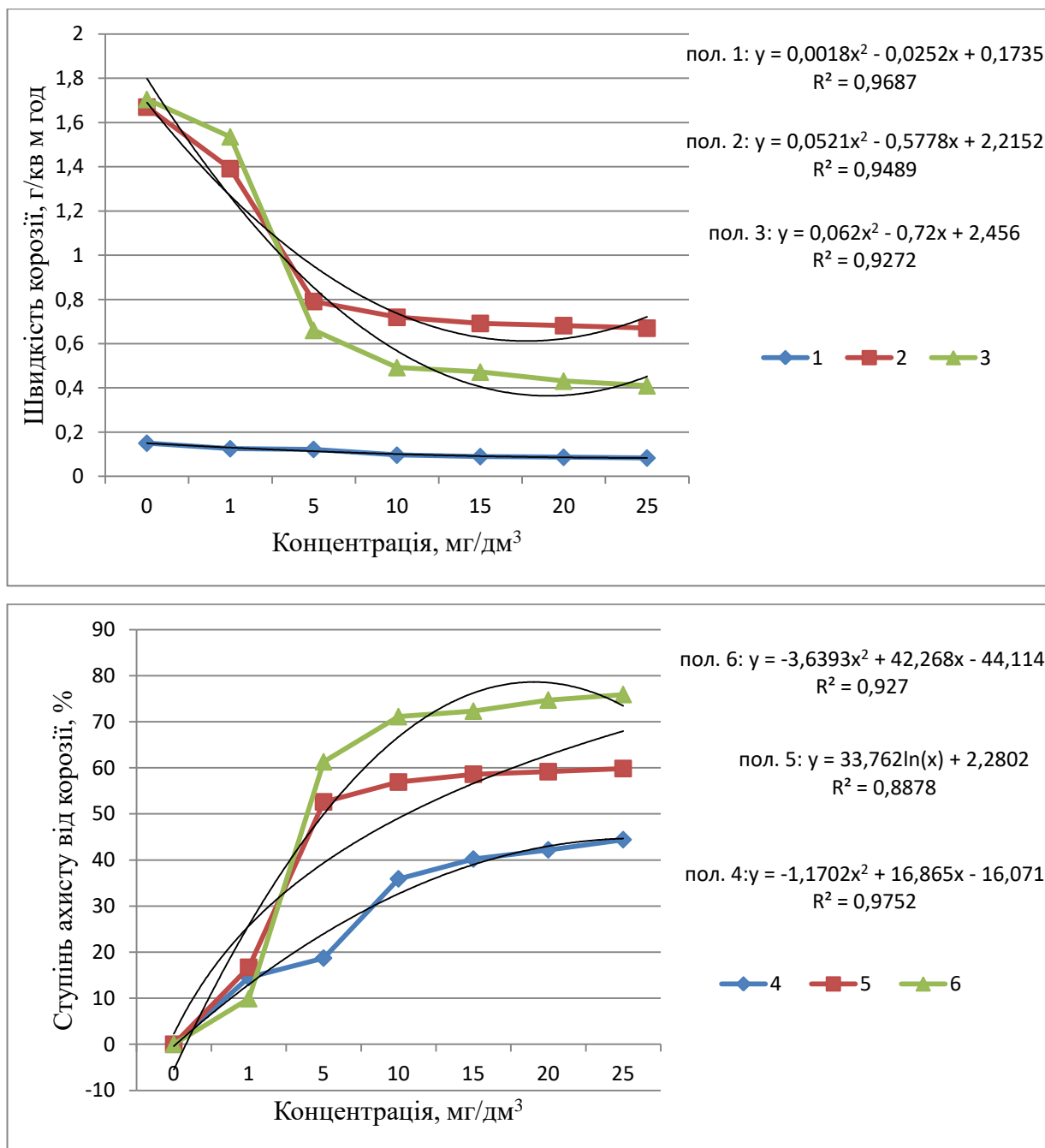


Рисунок – 4.10 Графіки залежності швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2; 3), ступеню захисту її від корозії (4; 5; 6) від концентрації інгібітора «JN-ECO-168» при температурі 30⁰С (1; 4), 60⁰С (2; 5) та 80⁰С (3; 6) у водно-нафтовій суміші складу: 950 см³ 3% NaCl, 50 см³ нафти та 0,5 г/дм³ CH₃C(O)OH

При 80⁰С уже при концентрації інгібітора 5 мг/дм³ ступінь захисту сягає 68%, а при концентрації 50 мг/дм³ перевищує 90%. Швидкість корозії при цьому знижується із 33,83 мм/рік до 0,382 мм/рік.

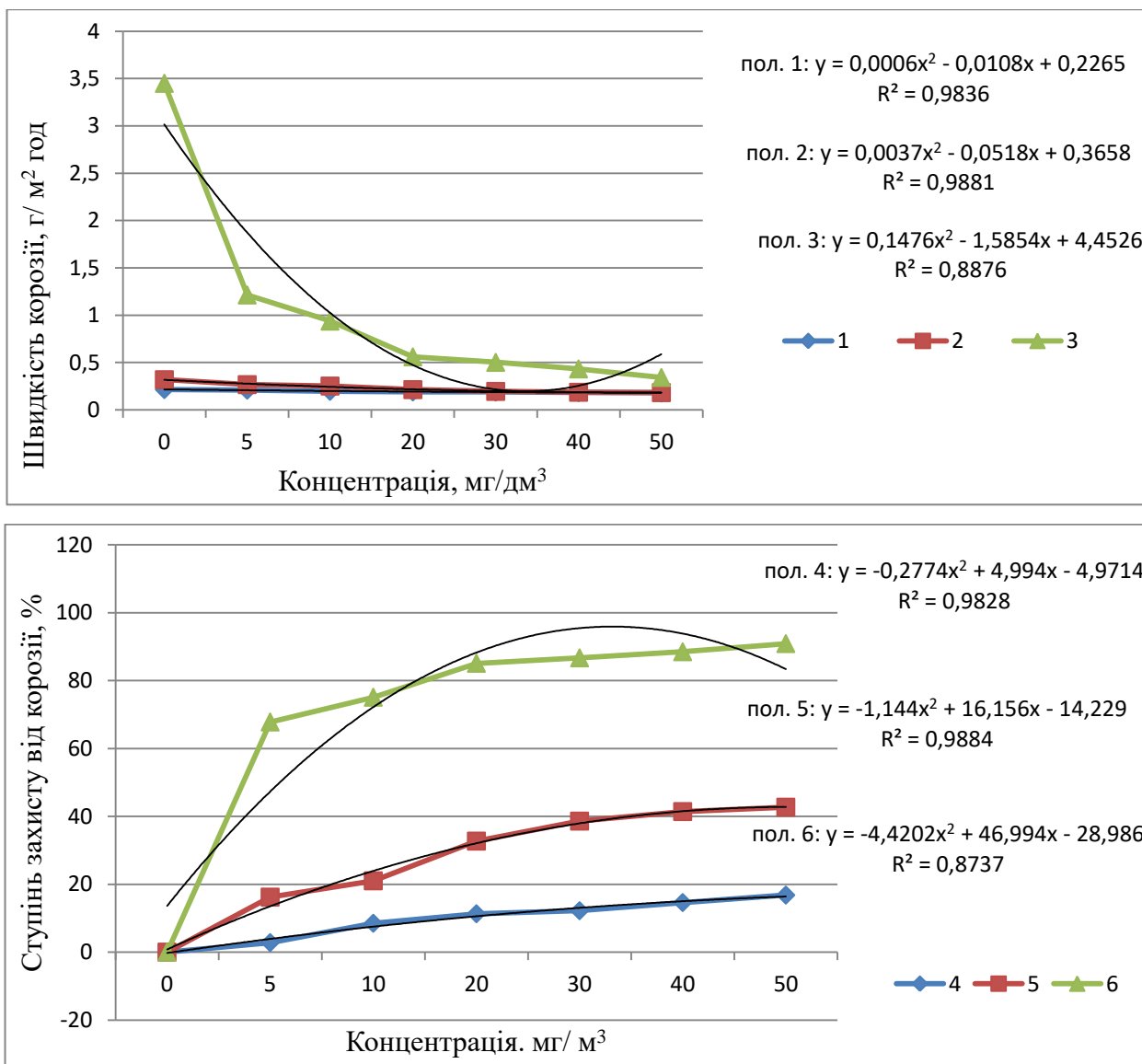


Рисунок – 4.11 Графіки залежності швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2; 3) та ступеню захисту від корозії (4; 5; 6) від концентрації інгібітора «JN-ECO-168» при температурі 20⁰ (1; 4), 40⁰ (2; 5) та 80⁰ (3; 6) у водно-нафтовій суміші складу: 200 см³ 3%-го розчину NaCl, 800 см³ нафти, 3 г CH₃C(O)OH

В подальших дослідженнях визначали ефективність інгібіторів, синтезованих при конденсації олії з диетиентриаміном (АС-1) та етилендіаміном (АС-2).

Як видно з рис. 4.12 дані інгібітори були досить ефективними у водно-нафтовій суміші із об'ємним вмістом нафти 80%. За відсутності кислоти у суміші навіть при 80⁰С швидкість корозії сталі Ст20 була відносно невеликою і сягала 0,3191 мм/рік. Інгібітори використовували в концентраціях від 5 до 50 мг/дм³. Уже при концентрації інгібітора АС-1 5 мг/дм³ ступінь захисту від корозії сягів

68%, а при 50 мг/дм³ -94%. При використанні інгібітора АС-2 ступінь захисту сягав 88% при концентрації 5 мг/дм³. При 25 мг/дм³ ступінь захисту переважав 90%.

Високою була ефективність даних інгібіторів і при співвідношенні об'ємів нафти та води у суміші як 2:8.

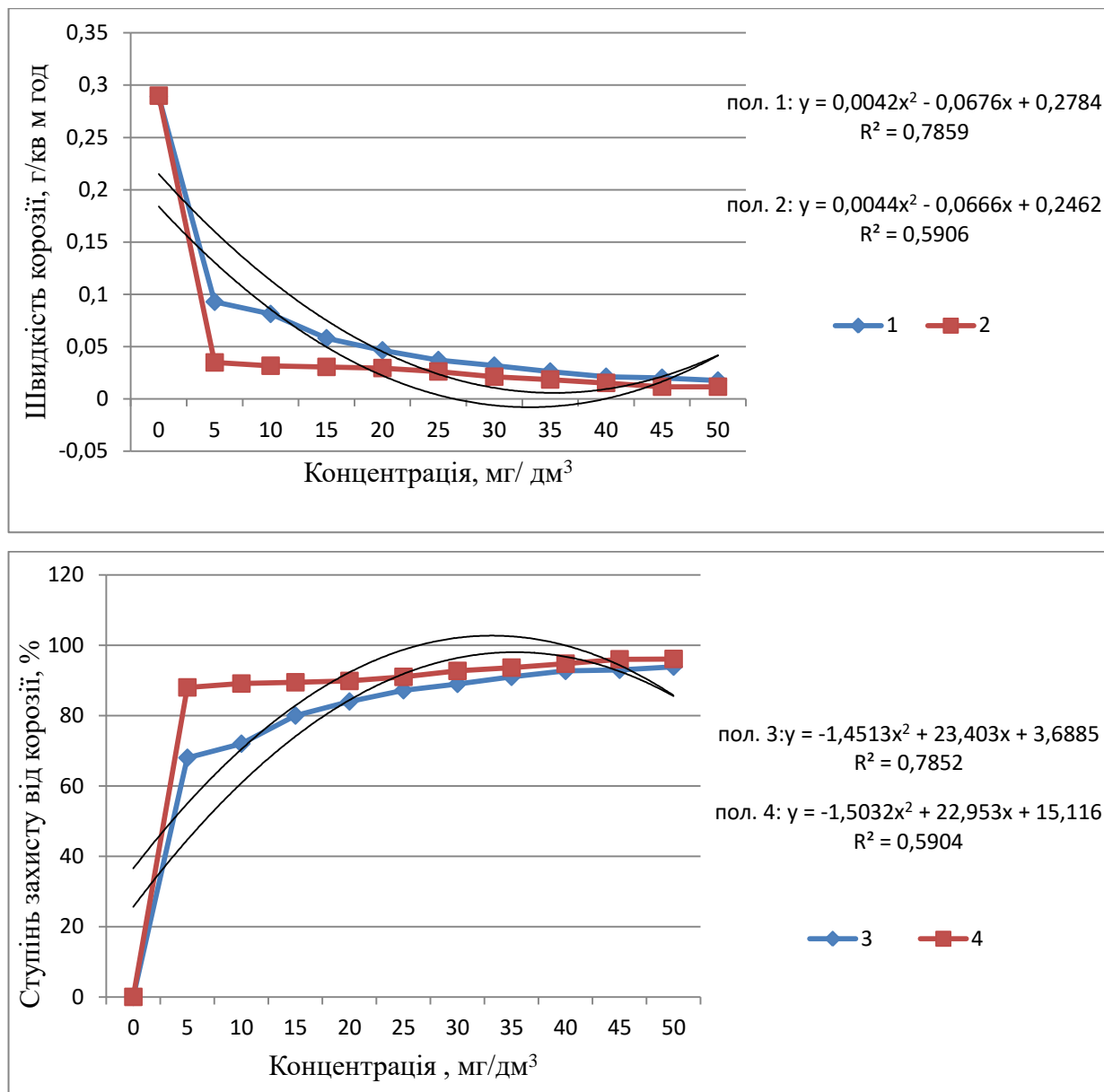


Рисунок – 4.12 Графіки залежності швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2), ступеню захисту її від корозії (3; 4) при підвищенні концентрації інгібіторів АС-1 (1; 3) та АС-2 (2; 4) при 80⁰С в середовищі водно-нафтової суміші, що містить в 1 дм³ 200 см³ 3%-го розчину NaCl та 800 см³ нафти.

При температурі 80°C ступінь захисту від корозії сталі Ст20 при концентрації інгібітора 5 мг/дм^3 сягав 66 – 68% (рис. 4.13), а при 50 мг/дм^3 ступінь захисту для обох інгібіторів переважав 90%.

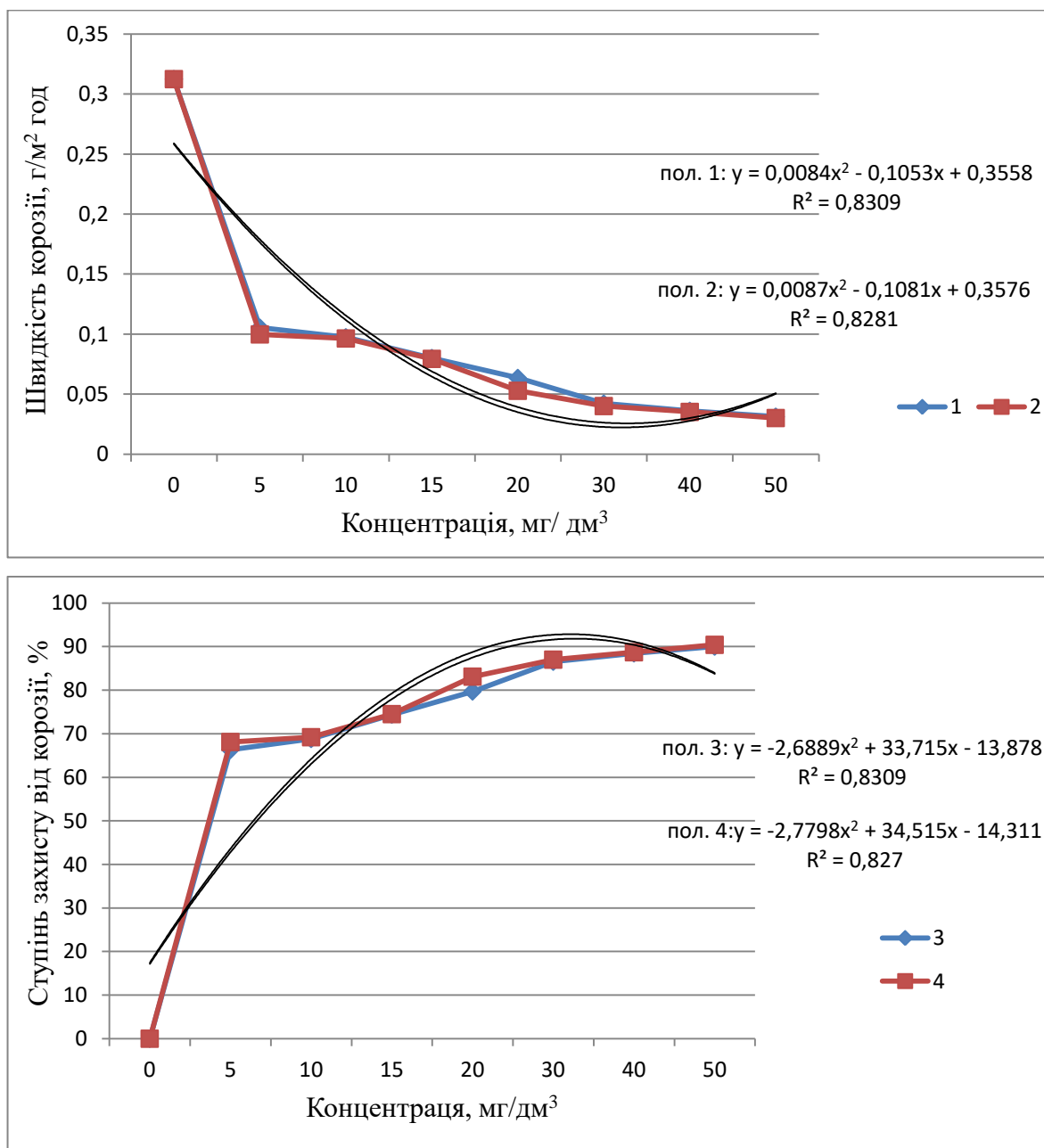


Рисунок – 4.13 Графіки залежності швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2), ступеню її захисту від корозії (3; 4) від концентрації інгібіторів АС-1 (1; 3) та АС-2 (3; 4) при 80°C у водно-нафтовій суміші, що містила в 1 дм^3 800 см^3 3% розчину NaCl та 200 см^3 нафти

Дещо нижчою була ефективність даних інгібіторів в середовищі, яке складалось на 95% із розчину 3%-го хлориду натрію і 5% нафти (рис. 4.14).

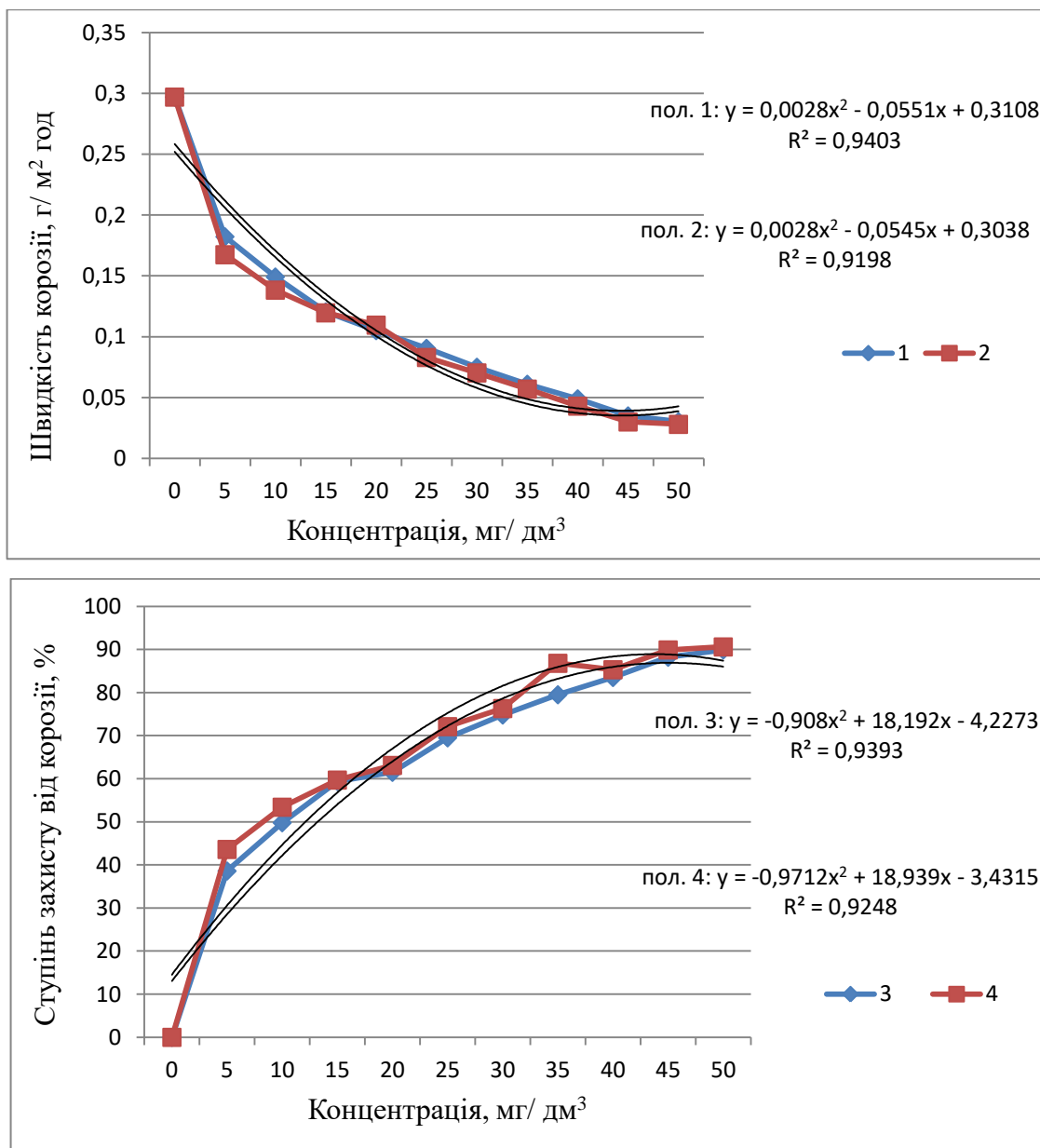


Рисунок – 4.14 Графіки залежності швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2), ступеню захисту її від корозії (3; 4) від концентрації інгібіторів АС-1 (1; 3) та АС-2 (2; 4) в середовищі водно-нафтової суміші (950 см³ 3% розчину NaCl, 50 см³ нафти) при 80⁰С)

В цьому випадку при концентрації інгібітора 5 мг/дм³ ступінь захисту сталі Ст20 від корозії для інгібітора АС-1 складав 38,6%, а для АС-2 – 43,6%. При концентрації 50 мг/дм³ ступінь захисту сталі від корозії сягав 90%.

Крім імідазолінових інгібіторів для захисту сталі від корозії використали суміш алкіл-пірідівнів, де алкільні радикали містили 16 – 18 атомів вуглецю (алкіл –C₁₆–C₁₈) . При випробуванні даного інгібітора у водно-нафтовій суміші,

що містила 95 об'ємних відсотка 3%-ного розчину хлориду натрію та 5% нафти, при температурі середовища – 80⁰С час контакту металу із середовищем складав 6 годин. Результати приведено на рис. 4.15.

Як видно з рисунку 4.15, швидкість корозії сталі Ст20 зростає із підвищенням температури. Ефективність інгібітора також зростає при підвищенні температури. Проте в цілому, ефективність даного інгібітора невисока ($Z=47\%$, при $D=25$ мг/дм³) в порівнянні з імідазоліновими інгібіторами. Крім того, ціна даного інгібітора є дуже високою в порівнянні з інгібіторами АС-1 та АС-2.

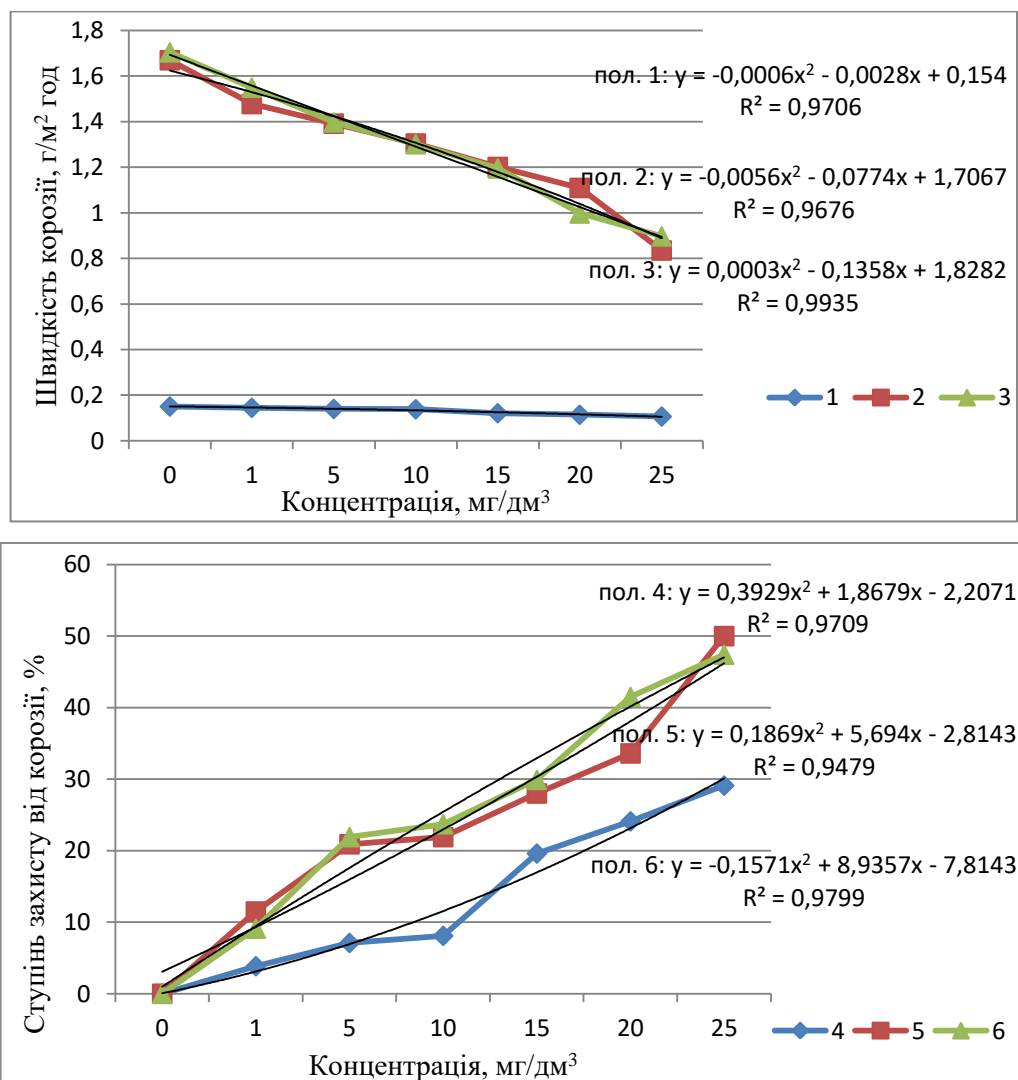


Рисунок – 4.15 Графіки залежності швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2; 3), ступеню захисту від корозії (4; 5; 6) від концентрації алкілпірідину (алкіл C_{16} – C_{18}) при температурі 30⁰С (1; 4), 60⁰С (2; 5) та 80⁰С (3; 6) у водно-нафтовій суміші складу: 950 см³ 3%-ного розчину NaCl; 50 см³ нафти

При подальших дослідженнях визначали ефективність реагентів АС-1 та АС-2 у середовищах, що містять оцтову кислоту. Так у суміші, що містила 200 см³ 3% розчину хлориду натрію та 800 см³ нафти при концентрації оцтової кислоти відповідно, 0,5 та 3 г/дм³ при температурі 80⁰С ефективність інгібіторів була досить високою. При концентрації оцтової кислоти 0,5 г/дм³ при дозі інгібіторів 10 мг/дм³ досягнуто ступеню захисту сталі від корозії на рівні 56 – 57% (рис. 4.16).

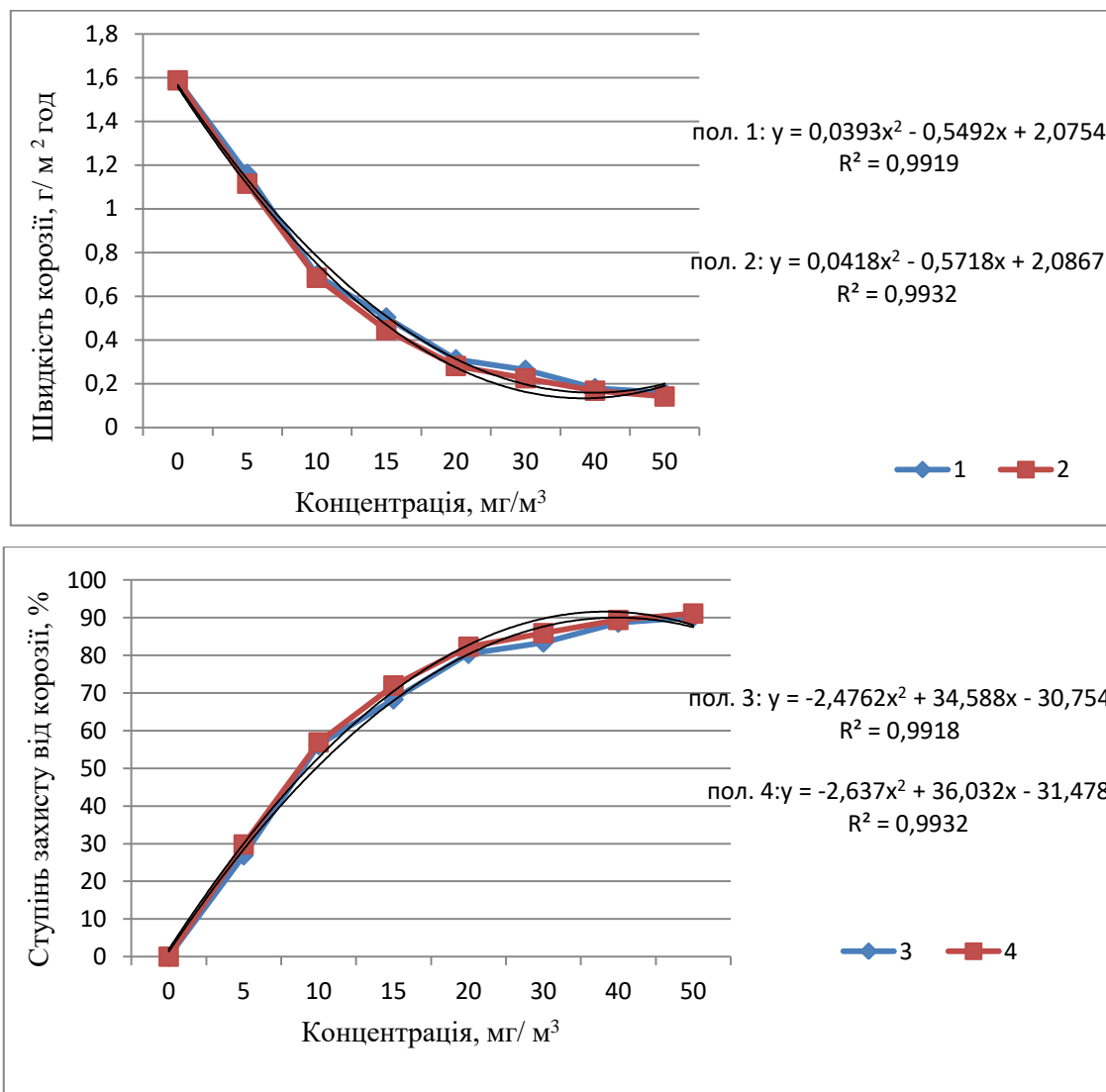


Рисунок – 4.16 Графіки залежності швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2) та ступеню захисту від корозії (3; 4) від концентрації інгібіторів АС-1 (1; 3) та АС-2 (3; 4) при температурі 80⁰С у водно-нафтовій суміші (200 см³ 3% розчину хлориду натрію, 800 см³ нафти, 0,5 г СН₃С(О)ОН)

При концентрації інгібіторів на рівні 50 мг/дм³ ступінь захисту сягав 90 – 91%. Високі результати отримано і при використанні інгібіторів АС-1 та АС-2 у

суміші води та нафти, що містила 3 г/дм³ оцтової кислоти (рис. 4.17). При дозах інгібіторів 10 – 50 мг/дм³ ступінь захисту від корозії сталі Ст20 сягав 64 – 92% [260].

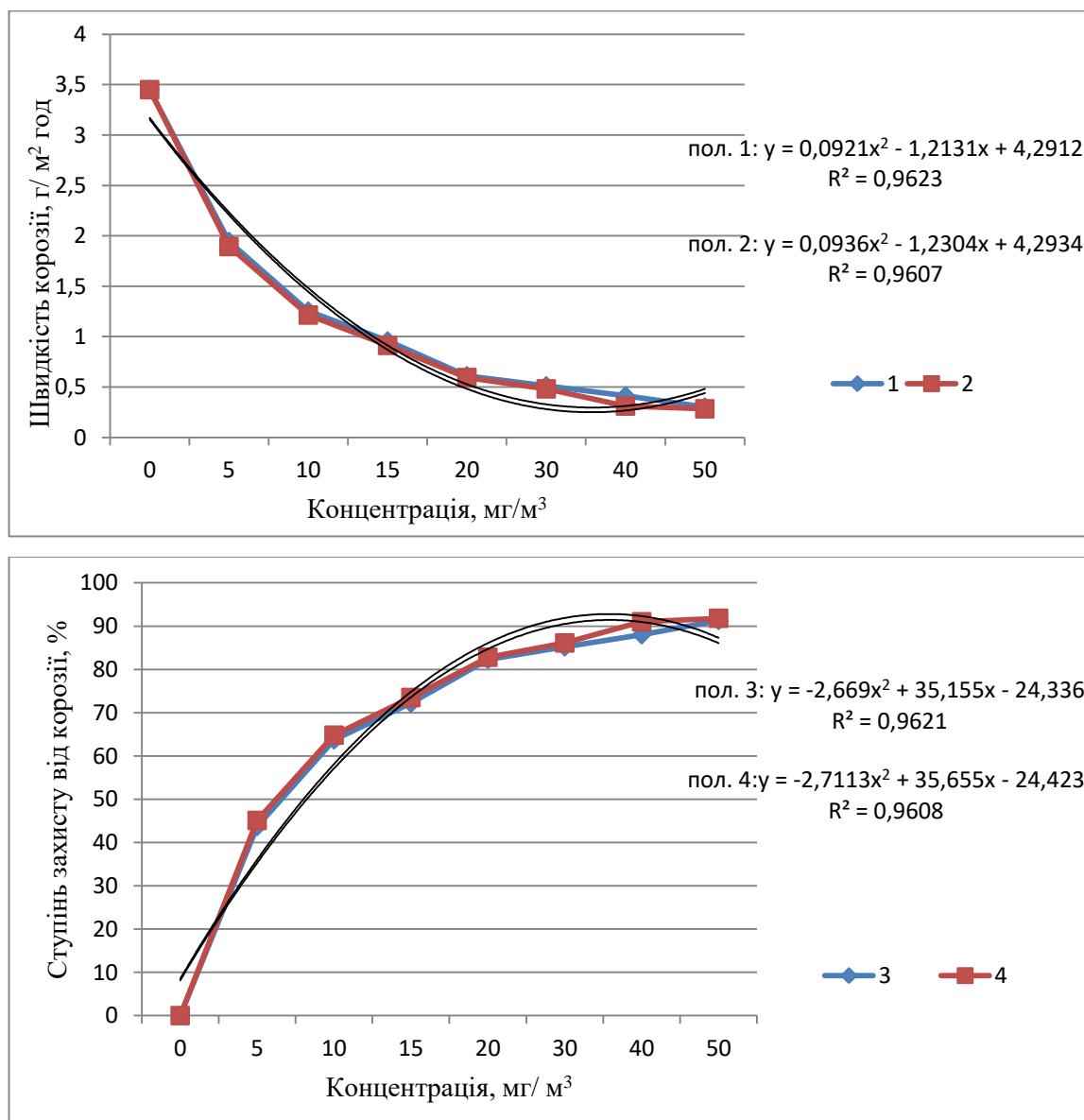


Рисунок – 4.17 Графіки залежності швидкості корозії сталі Ст20 (1; 2) та ступеню захисту від корозії (3; 4) від концентрації інгібіторів АС-1 (1; 3) та АС-2 (3; 4) при температурі 80⁰С у водно-нафтовій суміші (200 см³ 3% розчину хлориду натрію, 800 см³ нафти, 3 г СН₃С(О)ОН)

Таким чином, можна сказати, що синтезовані інгібітори на основі олії та поліетиленполіамінів, які містять імідазоліни за якістю не поступаються кращим відомим інгібіторам корозії сталі у водно-нафтових сумішах.

Висновки до розділу 4

1. Визначено залежність корозійної активності води від рівня мінералізації щодо нелегованої сталі, міді, латуні та нержавіючої сталі. Показано, що із збільшенням мінералізації зростає швидкість корозії міді та латуні. Нержавіюча сталь стійка до корозії у воді незалежно від рівня мінералізації.
2. Встановлено, що швидкість корозії у мінералізованих водах та у сумішах мінералізованої води із нафтою зростає при підвищенні температури з 30⁰ до 80⁰С у 3 – 6 разів, а у присутності нафти за температури 30⁰С швидкість корозії знижується в 1,5 – 2,0 раза. В присутності карбонових кислот швидкість корозії сталі Ст20 при 80⁰С зростає від 1,8920 до 3,8304 мм/рік при концентрації оцтової кислоти 0,5 – 3,0 г/дм³.
3. Показано, що стабільність шахтних вод нафтовидобування щодо відкладень при відносно високих концентраціях іонів кальцію і магнію головним чином залежить від концентрації гідрокарбонатів при концентраціях сульфатів до 30 мг-екв/дм³, а при вищих концентраціях сульфатів головним процесом накопчування є відкладення гіпсу.
4. Розроблені нові інгібітори осадковідкладень на основі продуктів сульфонування диметилфосфінової кислоти та нітрилоксиетилдиметилфосфонової кислоти. Показано, що дані інгібітори наряду із кращими відомими інгібіторами забезпечують високу стабільність розчинів карбонату та сульфату кальцію при температурі до 95⁰С.
5. Показано, що більшість відомих інгібіторів неефективні у мінералізованих водних середовищах, а у водно-нафтових сумішах кращими є інгібітори на імідазоліновій основі. Розроблено новий метод синтезу алкілімідазолінів на основі олії та поліетиленполіамінів в розчині октанолу, який забезпечує отримання відносно недорогих високоефективних інгібіторів корозії сталі у водно-нафтових сумішах.

Результати, приведені у розділі 4, опубліковані у [3, 16 – 18, 32, 39].

РОЗДІЛ 5

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ РОБОТИ ГАЛЬВАНІЧНОГО КОРОЗІЙНОГО ЕЛЕМЕНТУ

5.1 Загальні відомості до розробки математичної моделі

Ізоляційне покриття як капілярно-пористий матеріал, є провідником 2-го роду, тому процес корозії сталі нафтопроводу в ньому можливо розглядати з позицій звичайної електрохімічної корозії металів в електролітах.

На теперішній час теорія корозії металів розглядає два шляхи протікання електрохімічної корозії – гомогенний і гетерогенний. У більшості випадків, до яких можливо віднести і корозію сталі в тріщині, переважає гетерогенний механізм руйнування металу, коли окремі ділянки поверхні металу є катодами (ділянка трубопроводу під ізоляційним покриттям), а інші – анодами (ділянка трубопроводу в тріщині покриття).

При цьому механізм корозії визначається рядом параметрів, які характеризують електрохімічну гетерогенність системи: потенціалами і поляризацією анодних і катодних ділянок, питомою електропровідністю системи, геометричними розмірами ділянок.

В даній постановці задача з електрохімічної корозії сталі в тріщині зводиться до визначення стаціонарного електричного поля, що виникає при роботі гальванопари на гетерогенному електроді, тобто запису рівнянь і формул граничних умов, яким задовольняє потенціал цього поля [261 – 264].

Основною характеристикою електрополя є потенціал, за яким можливо знайти щільність корозійного струму за відомим законом Ома в диференціальній формі

$$i = \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial N}, \quad (5.1)$$

де γ – електропровідність електролітичного середовища;

N – нормаль до поверхні металу, що кородує.

Як відомо, потенціал електрополя є гармонічною функцією, тобто задовольняє рівнянню Лапласа

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \quad (5.2)$$

Кожне рівняння Лапласа має безліч рішень. Для виділення серед них рішення, що нас цікавить, необхідно сформулювати граничні умови, котрим повинен задовільняти потенціал на поверхні металу.

Як завжди при рішенні рівнянь Лапласа виділяють три основні типи граничних умов:

1. На граничній поверхні S (поверхня, що кородує) задано розподіл потенціалу, тобто

$$\varphi|_S = f(S), \quad (5.3)$$

де $f(S)$ – відома функція.

Гранична умова цього типу називається умовою 1-го роду. У нашому випадку ця задача зводиться до пошуку розподілу струму на поверхні металу за заданим розподілом потенціалу.

2. На граничній поверхні S задано розподіл струму, або що теж, розподіл нормальної похідної потенціалу, тобто

$$\frac{\partial \varphi}{\partial N}|_S = f_2(S), \quad (5.4)$$

де $f_2(S)$ – відома функція.

Гранична умова цього типу називається умовою 2-го роду. Ця задача зводиться до пошуку розподілу потенціалу на поверхні металу за заданим на ньому розподілом струму.

3. На граничній поверхні S задана лінійна комбінація потенціалу і його нормальної похідної

$$\varphi|_S + f_3(S) \frac{\partial \varphi}{\partial N}|_S = f_4(S), \quad (5.5)$$

де $f_3(S)$ і $f_4(S)$ – відомі функції.

Ця гранична умова називається граничною умовою 3-го роду. Задача зводиться до пошуку на поверхні металу розподілу як потенціалу, так і струму.

На межі «метал – корозійне середовище» умову необхідно вибирати з урахуванням утворення, так званого, подвійного електричного шару на поверхні металу.

Різниця потенціалів на обкладинках подвійного шару визначається залежністю

$$\varphi_m - \varphi = \varphi_0 + \eta(i), \quad (5.6)$$

де φ_m – потенціал металу (потенціал внутрішньої частини шару);
 φ – потенціал зовнішньої обкладинки шару;
 φ_0 – стаціонарний електродний потенціал в даних корозійних умовах;
 $\eta(i)$ – перенапруження електродного процесу.

Враховуючи те, що $(\varphi_m - \varphi_0)$ стала величина, то характер даної граничної умови буде визначатися перенапругою електродного процесу $\eta(i)$.

Значення $\eta(i)$ може носити лінійний, або логарифмічний характер.

Точне визначення $\eta(i)$ може бути отримано із поляризаційних кривих.

Поляризація вказує на зсув потенціалу металу відносно стаціонарного потенціалу. Питома поляризація (або питомий поляризаційний опір) характеризує середню швидкість зміни електродного потенціалу зі збільшенням струму що поляризує і може бути представлена як питома (на одиницю поверхні металу, що поляризується).

Розрізняють анодну і катодну питому поляризацію (залежно від струму поляризації – анодного чи катодного).

При лінійній апроксимації кривої поляризації, наприклад, на анодній ділянці, вона має вигляд

$$\eta(i) = -b_a \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial N}, \quad (5.7)$$

де b_a – питома анодна поляризація металу;

γ – електропровідність електроліту (агресивного розчину).

Тоді гранична умова (5.5) буде мати вид

$$\varphi - b_a \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial N} = \varphi_m - \varphi_0, \quad (5.8)$$

Приведене рівняння (5.8) являє собою граничну умову 3-го роду.

При розрахунках електрохімічної корозії сталеві труби під ізоляційним покриттям в якості однієї з граничних умов може бути використана умова 3-го роду.

5.2 Двовірна математична модель роботи гальванічного корозійного елементу

Розглянемо електричне поле біля гетерогенного електроду, модель якого складається із 2-х ділянок довільної ширини, котрі відрізняються стаціонарними потенціалами [265 – 268].

Локальний корозійний елемент представлений ділянкою трубопроводу під ізоляційним покриттям (катод) і ділянкою трубопроводу в тріщині під електролітом (анод) (рис. 5.1).

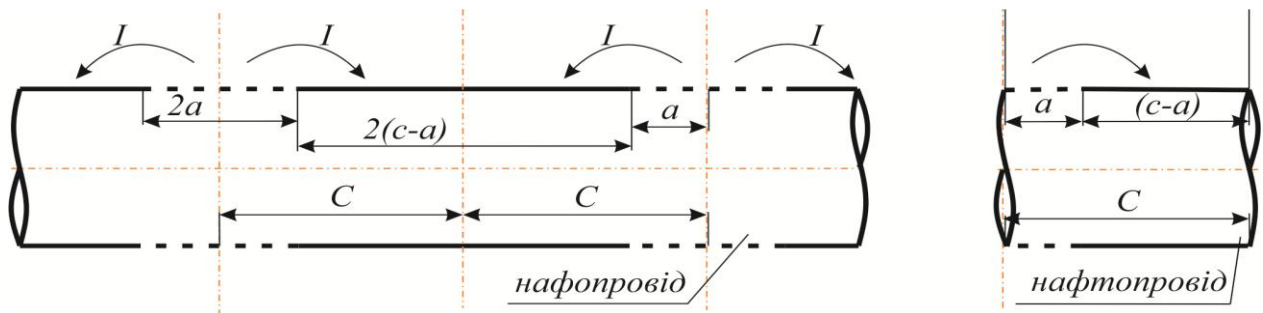


Рисунок – 5.1. Схема локального корозійного елементу на трубопроводі в ізоляційному покритті з тріщиною, c – відстань між серединами ділянок ; $2a$ – ширина анодної ділянки; $2(c - a)$ – ширина катодної ділянки

Завдяки симетричності моделі неоднорідної поверхні достатньо розглянути не всю поверхню, а тільки її частину, між позначками $x=0$ та $x=c$, які відповідають серединам різнорідних ділянок, а точка a – границя між ними. Ця частина поверхні нафтопроводу і в подальшому вважається локальним корозійним елементом.

Визначення розподілу потенціалу електричного поля у даному випадку може бути зведено до вирішення двохмірного рівняння Лапласа [266, 268 – 270]:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0, \quad (5.9)$$

де φ – потенціал;

x, y – текучі координати.

Граничні умови полягають в наступному:

1) на нескінченій відстані від поверхні електроду (нафтопроводу) не вносяться ніякі збудження в електричному полі:

$$\varphi (y \rightarrow \infty, x) = \text{const}; \quad (5.10)$$

2) друге є наслідком симетричності моделі, що розглядається:

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|_{x=c} = 0; \quad (5.11)$$

3) умови на неоднорідних ділянках представимо у вигляді:

$$\varphi = E_a + L d\varphi/dy \text{ with } y=0, 0 \leq x < a; \quad (5.12)$$

$$\varphi = E_k + L d\varphi/dy \text{ with } y=0, a \leq x < c; \quad (5.13)$$

де $L = \gamma \cdot b$;

γ – питома електропровідність електроліту;

b – коефіцієнт поляризації;

E_a, E_k – безструмові потенціали аноду і катоду, мВ.

Рішення рівняння (5.9) при таких граничних умовах може бути отримано методом Ейлера-Фур'є. Завдання зводиться до пошуку цих функцій. Тобто функцію (5.9) представляємо у вигляді добутку

$$\varphi = X(x) \cdot Y(y) \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} \varphi(x, y) &= \frac{a(E_a - E_k) + cE_k}{c} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2(E_a - E_k)}{\pi k \left(1 + \frac{\pi k}{c} L\right)} \sin \frac{\pi k}{c} a \cos \frac{\pi k}{c} x e^{-\frac{\pi k}{c} y} = \\ &= \frac{a(E_a - E_k) + cE_k}{c} + \frac{2(E_a - E_k)}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\pi k}{c} a}{\left(1 + \frac{\pi k}{c} L\right) k} \cos \frac{\pi k}{c} x e^{-\frac{\pi k}{c} y}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Враховуючи, що $i = -\gamma \left(\frac{d\varphi}{dy} \right)_{y=0}$ із (5.15) отримано вираз для визначення

розподілу щільності струму на поверхні одного локального елемента.

$$i(x) = \frac{2(E_a - E_k)\gamma}{c} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\pi k a}{c} \cos \frac{\pi k x}{c}}{k(1 + \frac{\pi k L}{c})}. \quad (5.16)$$

Щільність струму на поверхні локального елемента змінюється по довжині. Інтегруючи вираз від 0 до a , знайдемо анодний струм одного елемента.

$$\int_0^a \cos \frac{\pi k x}{c} dx = \frac{c}{\pi k} \sin \frac{\pi k x}{c} \Big|_0^a = \frac{c}{\pi k} \sin \frac{\pi k a}{c}.$$

Тоді струм гальванічного елемента буде

$$I = \frac{2\gamma(E_a - E_k)}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{k \pi a}{c}}{k(1 + \frac{\pi k L}{c})} \quad (5.17)$$

Таким чином, розв'язана задача моделювання електрохімічної корозії трубопроводу в тріщині ізоляційного покриття при дії агресивного по відношенню до металу трубопроводу електролітичного середовища, котра зводиться до визначення стаціонарного електричного поля, що виникає при роботі гальванопари Перевагою даної моделі є можливість прогнозування розвитку корозії сталі за часом, що є важливим при визначенні залишкового ресурсу трубопроводу [269, 270]. Надалі проведемо чисельне дослідження математичної моделі.

5.3 Дослідження математичної моделі корозії сталі в тріщині ізоляційного покриття

Згідно (5.15, 5.16) розкид потенціалу та щільності струму на ділянці трубопроводу, що досліджується, визначається значеннями a , c , L і різницею стаціонарних (безструмових) потенціалів. Це дозволяє оцінити особливості електрополя біля електродів залежно від вище перерахованих параметрів і зробити висновок про їх вплив на розподіл потенціалу і струму.

Проведемо дослідження розподілу потенціалів на поверхні електроду. Формула (5.15) при $y=0$ буде мати вид:

$$\varphi(x, y) = \frac{a(E_a - E_k) + cE_k}{c} + \frac{2(E_a - E_k)}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{k\pi a}{c} \cos \frac{k\pi x}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi L}{c}\right)}. \quad (5.18)$$

Функція (5.56) являє собою ряд і аналітично простіше її дослідити тільки в деяких випадках, наприклад, при $a/c=0,5$ та $L=c/\pi$. Графік функції представлено на рис. 5.2 в координатах $\frac{\varphi - \varphi_{cp}}{\Delta E}$, x/c при різних значеннях L/c .

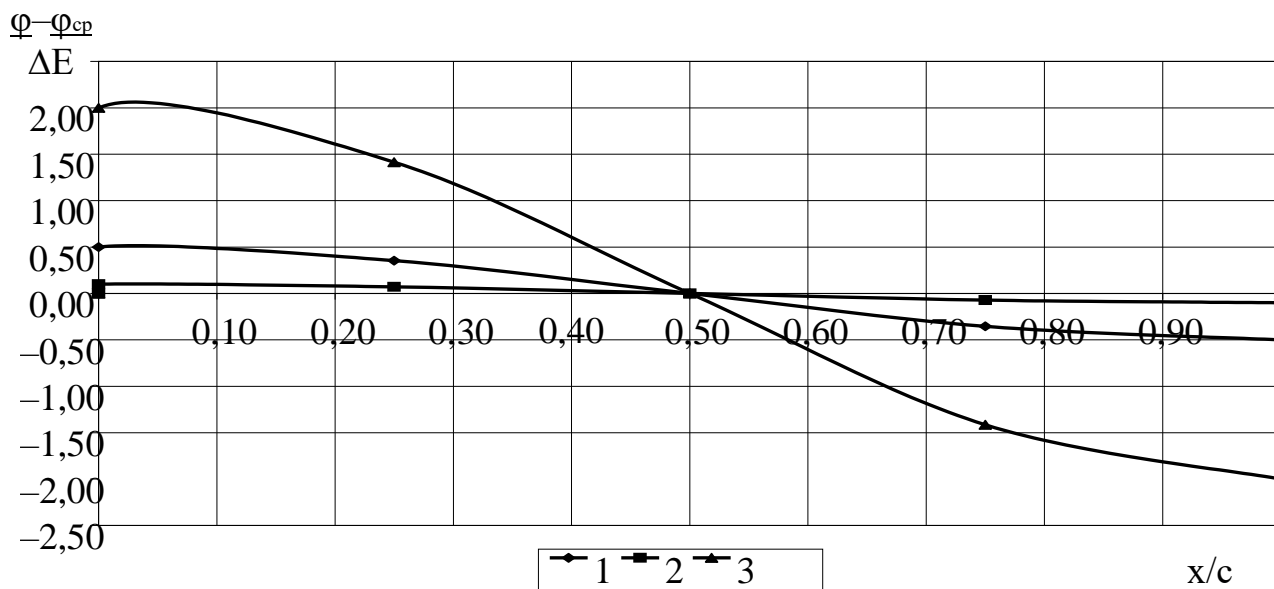


Рисунок – 5.2. Розподіл потенціалу на гетерогенній поверхні електроду: 1 – $L/c=2,0$; 2 – $L/c=10,0$; 3 – $L/c=0,5$; $\varphi_{cp} = \frac{a(E_a - E_k) + cE_k}{c}$; $\Delta E = \frac{2(E_a - E_k)}{\pi}$

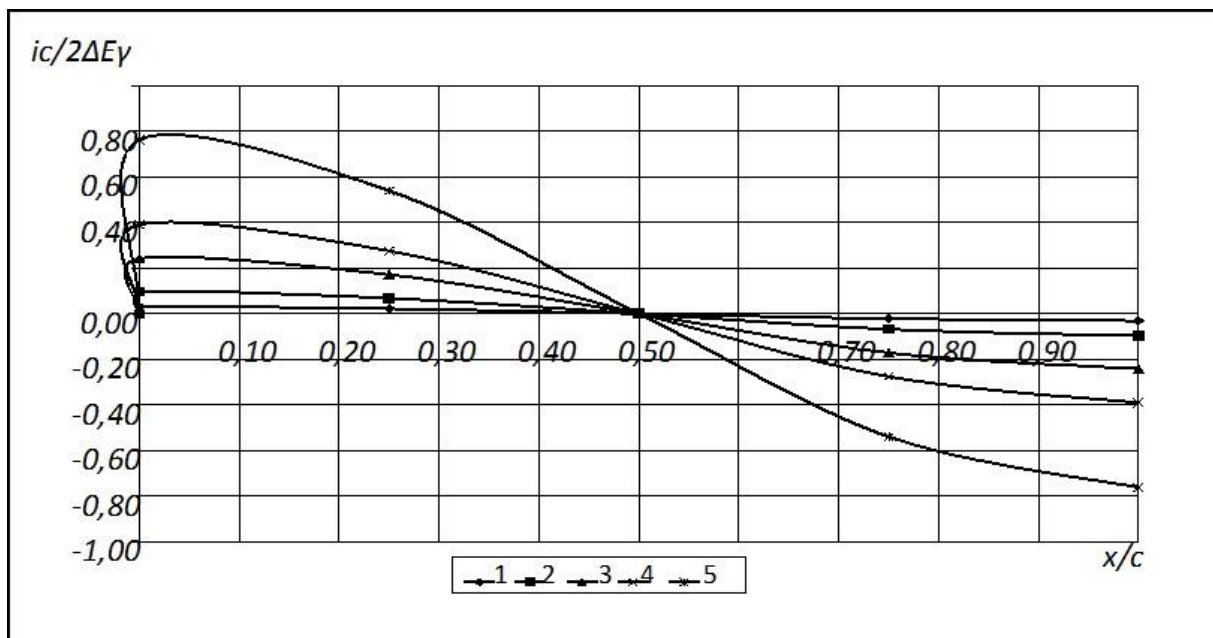
При зміні вказаних параметрів характер розподілу потенціалу на поверхні електроду залишається незмінним. Як видно із представлених на рис. 5.2

прикладів, крива $\frac{\varphi - \varphi_{cp}}{\Delta E} - \frac{x}{c}$ має вид плавної ступені із вигином в області $x=a$.

Максимальний потенціал анода знаходиться посередині тріщини, а максимальний потенціал катода – посередині катодної ділянки. В той же час абсолютна різниця потенціалів між точками $x=0$ і $x=c$ залежить від поляризації металу нафтопроводу, тобто від відношення L/c .

На рис. 5.3 представлені результати розрахунків, що демонструють основні

закономірності розподілу щільності струму на поверхні електроду. Вони прив'язані в координатах: $\frac{ic}{2\Delta E\gamma}, \frac{x}{c}$, так як розкид локальних значень струму пропорційний величині ΔE . Як видно (рис.5.3), щільність струму (швидкість корозії) розподіляється аналогічно розподілу потенціалу. Так як розподіл потенціалу на поверхні електроду залежить від відношення L/c , то і від нього повинен залежати і розподіл щільності струму.



Рисунок– 5.3. Вплив поляризації на розподіл щільності струму: $a/c=0,5$; 1 – $L/c=10$; 2 – $L/c=3$; 3 – $L/c=1$; 4 – $L/c=0,5$; 5 – $L/c=0,1$

Зважаючи на те, що функції (5.56)–(5.58) являють собою спадний ряд, то використавши тільки перший член ряду можливо дослідити вплив основних параметрів на швидкість корозії та струм гальванопари, провівши чисельний експеримент.

На рис. 5.4, 5.5 показано результати чисельних експериментів, відповідно, вплив різниці потенціалів та електропровідності електролітичного середовища на струм гальванопари при сталих a/c і L/c .

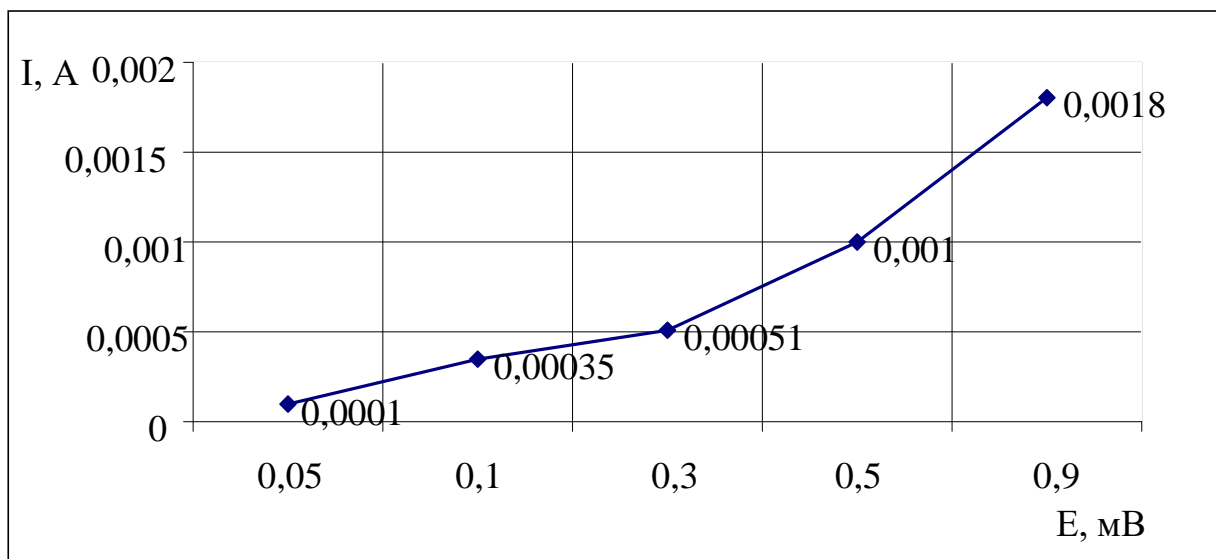


Рисунок – 5.4. Залежність струму корозії від різниці стаціонарних потенціалів на анодних і катодних ділянках при $\gamma = 0,067$, $\frac{L}{c} = 10$; $\frac{a}{c} = 0,25$

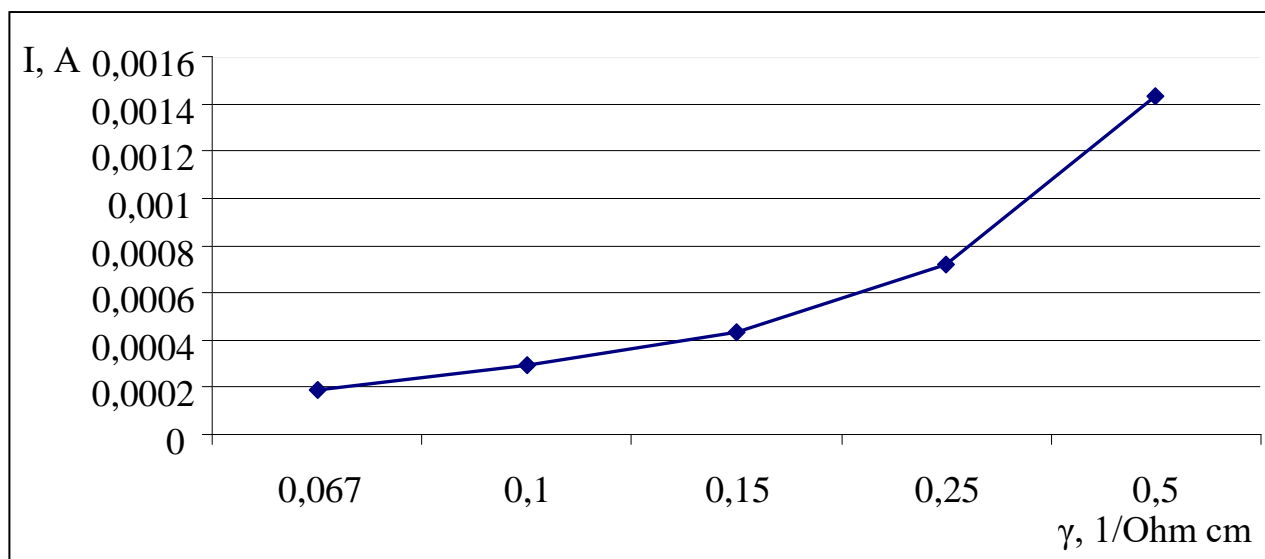


Рисунок – 5.5. Вплив електропровідності електролітичного середовища на струм корозії при $\Delta E = 0,290$, $L/c = 10$, $a/c = 0,25$

Результати дослідження впливу розмірів ділянок на струм гальванопари зображено на рис. 5.6.

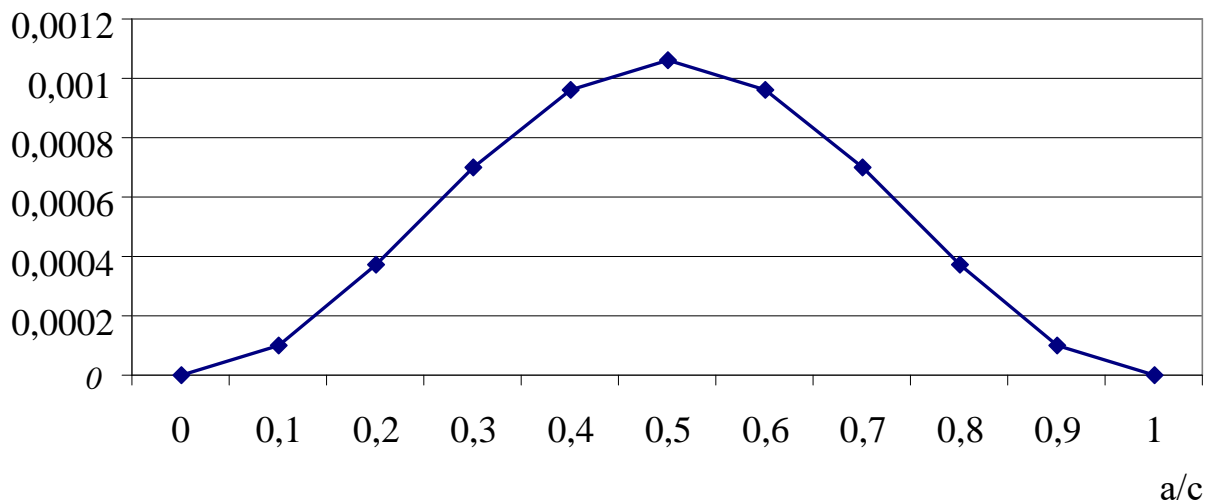


Рисунок – 5.6. Залежність струму гальванопари від відношення a/c : $\Delta E=0,3$;

$$L/c=10; \gamma=0,067$$

Проведений чисельний експеримент математичної моделі локального корозійного елементу дозволяє стверджувати, що розподіл щільності струму на гетерогенному електроді «трубопровід в тріщині – трубопровід під ізоляційним покриттям» нерівномірний. Щільність анодного струму (швидкості корозії) максимальна посередині тріщини. В області $x=a$ спостерігається перехід від одного значення щільності струму до іншого, причому при більших відношеннях L/c нерівномірність розподілу щільності струму в межах одної гетерогенної ділянки стає вкрай малою.

По мірі збільшення анодної ділянки максимальний розкид щільності струму між різними ділянками зменшується, тоді як нерівномірність його розподілу в межах однієї ділянки зростає. Вплив розміру анодної ділянки (ширини тріщини) в розподілі струму на гетерогенному електроді суттєво перевищує її власний розмір.

Основний вплив на величину та розподіл потенціалу і швидкість корозії має різниця потенціалів на гетерогенній поверхні між катодною та анодною ділянками та електропровідність середовища.

Швидкість корозії на гетерогенному електроді зростає із зростанням різниці потенціалів між ділянками «трубопровід в тріщині – трубопровід під

ізоляційними покриттям» і збільшенням електропровідності середовища, в якому діє гальванопара.

При зменшенні поляризаційних характеристик металу трубопроводу в корозійному середовищі нерівномірність розподілу потенціалів і швидкість корозії на гетерогенному електроді (трубопроводі) зростає. На рівномірність розподілу швидкості корозії впливає також відношення розмірів анодних ділянок до катодних.

З метою спрощення розрахунків сили стуму гальванічних пар на ділянках нафтопроводів розроблено графічну номограму за допомогою якої, маючи експлуатаційні показники (протяжність анодної і катодної ділянок нафтопроводів, їх потенціали), виміряні при технічному обстеженні нафтопроводів, можна встановити швидкість корозії (рис. 5.7).

Розрахунки і побудована номограма дозволили зробити певні висновки про залежність струму гальванічних елементів від факторів.

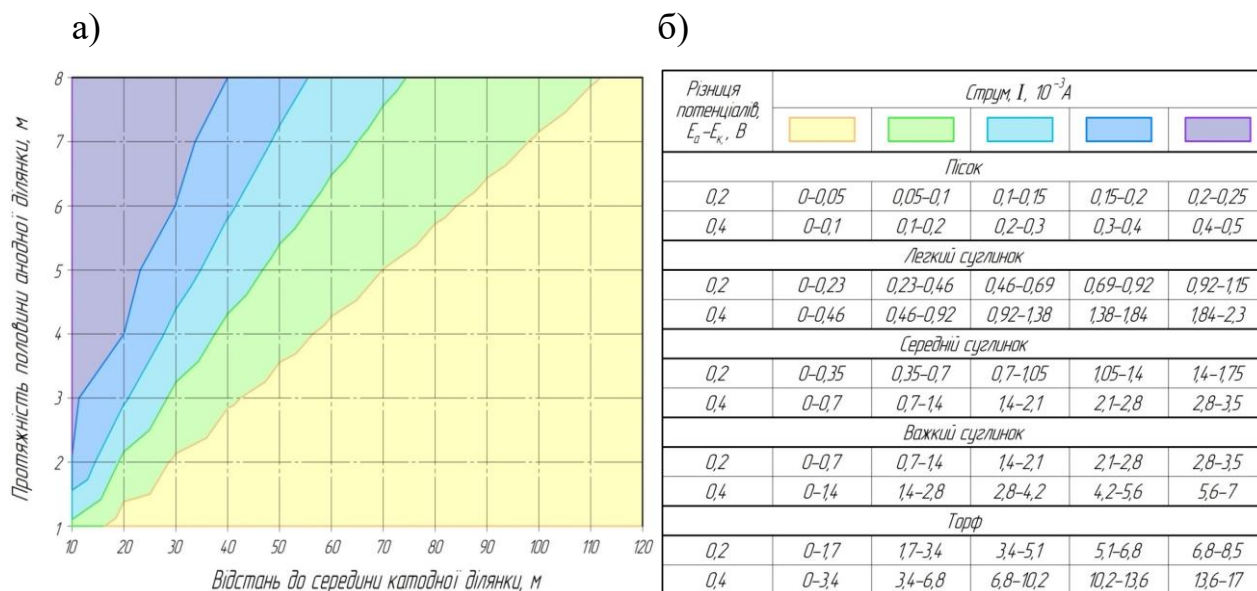


Рисунок – 5.7 Номограма (а) і таблиця (б) для визначення сили струму гальванічного елемента нафтопроводу при локальному пошкодженні ізоляційного покриття

Зі збільшенням питомого опору ґрунту і, значить, зі зменшенням електропровідності ґрунту, величина струму зменшується, що свідчить про

зменшення корозії на ділянці нафтопроводу. Дана закономірність підтверджує твердження про те, що ґрунти з більшим питомим опором мають низьку корозійну активність.

Зі збільшенням різниці між потенціалами аноду і катоду, збільшенням протяжності ділянки нафтопроводу з порушеною ізоляцією і зменшенням протяжності ділянки нафтопроводу з не порушеною ізоляцією величина струму збільшується, і навпаки.

Отже, аналіз результатів показав, що найбільші значення струму гальванічних елементів, тобто найбільша корозія при локальному порушенні ізоляційного покриття нафтопроводу спостерігається у торф'яних ґрунтах, дещо менша корозія – у важкосуглинистих, середньосуглинистих та легкосуглинистих ґрунтах, а найменша – у піщаних ґрунтах. Це підтверджується і дослідженнями корозійної активності ґрунтів.

5.4 Корозія поверхні нафтопроводу за умов кисневої деполяризації

Характерною особливістю підземної корозії трубопроводів є можливість доступу кисню до їхньої поверхні. Корозійні процеси, у яких катодна деполяризація здійснюється розчиненням в електроліті киснем, називають корозією металів з кисневою деполяризацією. Це найбільш поширений тип корозії металу у воді, у нейтральних і навіть слабкокислих соляних розчинах, у морській воді, у землі, в атмосферному повітрі. Корозія у ґрунті, як правило, протікає саме з кисневою деполяризацією.

При обстеженнях старих трубопроводів, що експлуатуються в корозійноактивних ґрунтах, часто спостерігаються скупчення каверн на нижній поверхні труби при доброму стані верхньої її частині. Це явище обумовлюється утворенням аераційних пар з появою анодних зон на ділянках нафтопроводу, де доступ кисню обмежений [213].

На практиці часто зустрічаються випадки розташування ділянок нафтопроводів в різних ґрунтових умовах (верхня частина труби знаходиться в

одному типі ґрунту, а нижня – в іншому), особливо нафтопроводів зі значними діаметрами (верхня частина труби експлуатується в одному типі ґрунту, а нижня в іншому). Це створює умови для утворення гальванопар диференціальної аерації та протікання електрохімічної корозії.

Механізм процесу кисневої деполяризації був вивчений такими вченими як Г. В. Акімовим, Н. Д. Томашовим, А. Н. Фрумкіним. Було показано, що відновлення кисню на катодних ділянках металу протікає не за рахунок окислення водню, а по наступній реакції:



Тож загальна схема кисневої деполяризації зводиться до відновлення молекулярного кисню до іона гідроокису. При цьому процесі катодні ділянки мікроелементів кородуючого металу слід розглядати як кисневі електроди, на яких відбувається зв'язування електронів атомами кисню з утворенням іонів гідроокису.

Процеси утворення аераційних пар при ґрунтовій корозії відзначені закордонними вченими [271].

Корозійний процес можливий тільки у тому випадку, коли кількість кисню, що надходить у ґрунт, рівна кількості кисню, що витрачається.

Можна вважати, що фактори, які сприяють збільшенню доступу кисню до катодних ділянок металу, підвищують швидкість його корозії. Винятком є випадки, коли при надходженні великої кількості кисню метал вкривається щільною захисною окисною плівкою, тобто коли метал стає пасивним [272].

Процеси обміну ґрунтового повітря з атмосферним називають аерацією. Газообмін здійснюється через систему повітроносних пор ґрунту, що сполучаються між собою і з атмосферою. Одним з факторів, що викликає газообмін є дифузія [273].

Дифузія – це процес переміщення газів, пов'язаний з градієнтом концентрації в ґрунті і атмосфері. В ґрунтовому повітрі концентрація кисню завжди менше, а вуглекислого газу більше, ніж в атмосфері. Тому під впливом дифузії

створюються умови для надходження в ґрунт кисню і виділення в атмосферу вуглекислого газу [274].

Дослідженням утворення аераційних пар та характеристик, що описують корозійне руйнування підземного трубопроводу ведуть вчені здавна [275]. Але досконалого описання щільності струму, яка б враховувала параметри корозійного процесу не підтвердили.

Кількісна оцінка явища дифузії базується на рівнянні переносу, яке має назву рівняння Фіка (перший закон Фіка), що застосовується не тільки до однофазного (повітряного) середовища, але і до тривимірної пористої системи, якою є ґрунт.

Згідно з цим рівнянням потік газоподібної речовини (dq), що протікає через одиницю площі ґрунтового середовища за одиницю часу, розраховується:

$$dq = -DS \frac{dc}{dx} dt \quad (5.60)$$

де dq – маса газу, що переноситься;

D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2 \cdot \text{с}$;

S – площа, через яку йде дифузія;

dc/dx – градієнт, або зміна концентрації на одиницю довжини вздовж напрямлення x ;

c – концентрація газу в ґрунтовому повітрі, $\text{мг}/\text{см}^3$;

x – координата, збігається з напрямком переважного переносу речовини;

t – час дифузії .

Знак мінус вказує, що дифузія йде в сторону більш низьких концентрацій.

Таким чином, дифузія визначається як перенесення по градієнту концентрації речовини. Оскільки в ґрунті в більшості випадків домінують вертикальні градієнти концентрацій газоподібних компонентів, припустимо розглядати одномірний рух, що й описується рівнянням.

На відміну від вільного руху в газоподібному середовищі (наприклад, атмосфері), масопереніс в ґрунті обмежений межами порового простору. Тому коефіцієнт дифузії газів і пари в ґрунті (D) завжди менше аналогічної величини

для атмосфери і є функцією від пористості аерації – частини пор не зайнятих вологою і доступних для руху компонентів газової фази.

Якщо поровий простір ґрунту заповнений рідиною (водним розчином), дифузія газів буде відбуватися в рідкому середовищі, причому відповідний коефіцієнт на чотири порядки менше аналогічної величини для дифузії в повітряному середовищі.

Рушійною силою переносу є градієнт концентрацій газоподібних компонентів (dc/dx). Це дозволяє ввести інтегральну величину D – ефективний коефіцієнт дифузії газу (пари) в ґрунті для оцінки сумарного внеску всіх можливих механізмів дифузійного масопереносу. Показник D є змінною величиною, яка залежить від пористості аерації ґрунту.

Чисельно коефіцієнт дифузії рівний кількості речовини, що дифундує через 1 м^2 за 1 секунду при градієнті концентрацій, рівний одиниці [276].

Таблиця 5.1 містить відомості про стандартні величини D деяких компонентів газової фази ґрунту (при стандартних умовах: $T = 273 \text{ К}$, $P = 101,1 \text{ кПа}$).

Таблиця 5.1 – Величини D деяких компонентів ґрунтового повітря

Газ (пар)	O ₂	H ₂ O	CO ₂	NO	етан	етилен
$D, \text{ м}^2/\text{с}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$

При різних умовах, в різних ґрунтах коефіцієнт дифузії може коливатися від $0,03 \text{ см}^2/\text{с}$ до $0,177 \text{ см}^2/\text{с}$.

Корозія поверхні трубопроводу при умовах кисневої деполяризації в нейтральних та лужних середовищах проходить на граничному струмі, тобто виходячи з умови $i_{\text{кор}} = i_{\text{гран}}$.

Для визначення значення щільності струму при кисневій деполяризації розглянемо переріз трубопроводу діаметром $2r$, який знаходиться на глибині h в ґрунті з постійною концентрацією кисню C_h (рис. 5.8).

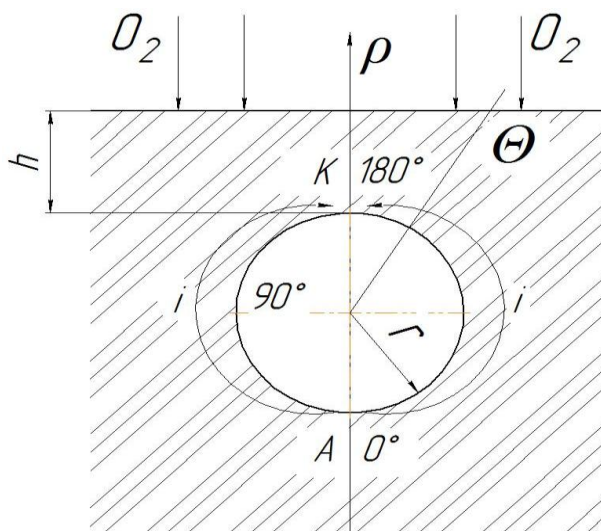


Рисунок – 5.8 Схема перерізу нафтопроводу діаметром $2r$, що знаходиться на глибині h в ґрунті:

де: К – катодна зона;

А – анодна зона;

i – струм, А;

r – радіус газопроводу, м;

h – глибина залягання газопроводу ґрунті, м;

Θ – кут, під яким надходить кисень до металу газопроводу, градуси;

(ρ, Θ) – координати.

Слід відмітити, що коефіцієнт дифузії кисню в ґрунті в загальному випадку залежить від координат (ρ, Θ) . З метою спрощення завдання приймаємо, що масообмін в ґрунті стаціонарний і не змінюється по довжині газопроводу. Відповідно до закону Фіка при $D=const$ стаціонарний масообмін за дифузійним механізмом може бути описаний наступним диференціальним рівнянням:

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \cdot \frac{\partial C(\rho, \Theta)}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{\partial^2 C(\rho, \Theta)}{\partial \Theta^2} = 0, \quad (5.61)$$

де $C = f(\rho, \Theta)$ – концентрація кисню в довільній точці $M(\rho, \Theta)$.

В якості граничних умов можна прийняти:

$$C \Big|_{\rho=\frac{h}{\cos \Theta}} = C_i ; C \Big|_{\rho=r} = 0. \quad (5.62)$$

Рішення диференційного рівняння здійснюється методом поділу змінних за допомогою конформного перетворення координат.

Якщо на електроді справедливі умови дифузної кінетики, то в стаціонарному стані щільність струму може бути виражена через швидкість дифузії деполаризатора, віднесеної до одиниці площі поверхні електрода. В цьому випадку справедливим є перший закон Фіка, згідно з яким потік кисню (q) в умовах лінійної дифузії буде дорівнювати:

$$q = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial \rho} \right)_{\rho=r}, \quad (5.63)$$

де: D – коефіцієнт дифузії кисню в ґрунті, м²/рік;

$\frac{\partial C}{\partial \rho}$ – градієнт концентрації кисню поблизу поверхні нафтопроводу.

За розрахованою щільністю потоку кисню (q) може бути визначений розподіл щільності струму навколо перерізу трубопроводу:

$$i = \frac{Fq}{M_k} \quad (5.64)$$

В кінцевому вигляді отримана залежність:

$$i = \frac{FDC_i(a^2 - 1)}{M_k r(1 + a^2 \cos\Theta) \ln a} \quad (5.65)$$

де: i – щільність струму, А/м²;

F – число Фарадея, $F = 96485$ А·с/моль;

D – коефіцієнт дифузії кисню в ґрунті, м²/рік;

C_n – початкова концентрація кисню, г/м³;

M_k – молярна маса кисню, $M_k = 15,9994$ г/моль;

Θ – кут, під яким надходить деполаризатор (кисень) до нафтопроводу.

A – коефіцієнт, що залежить від радіусу нафтопроводу та глибини закладання до верху трубопроводу:

$$\dot{a} = \frac{h + \sqrt{h^2 + r^2}}{r}, \quad (5.66)$$

де r – радіус трубопроводу, м;

h – глибина закладання до верху трубопроводу, м.

Таким чином, при

$$\frac{Fq}{M_k} = \frac{964585 / (365 \times 24 \times 3600)}{15,9994} = 1,91 \times 10^{-4} \quad (5.67)$$

щільність корозії нафтопроводу при кисневій деполяризації можна визначити за формулою [261, 264, 277]:

$$i = \frac{1,91 \cdot 10^{-4} \cdot C_i \cdot D (a^2 - 1)}{r(1 + a^2 - 2a \cdot \cos \Theta) \cdot \ln a}. \quad (5.68)$$

Проведено розрахунок щільностей струмів на поверхнях нафтопроводів в ґрунтових умовах Полтавської області.

Для цього, прийнято коефіцієнт дифузії кисню в ґрунті:

$$D = 0,03 \text{ см}^2/\text{с}, \text{ або } D = 0,03 \cdot 0,0001 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 = 94,608 \text{ м}^2/\text{рік}.$$

Склад ґрунтового повітря наведено в таблиці (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Склад атмосферного і ґрунтового повітря (в об'ємних відсотках)

Хімічний компонент	Атмосферне повітря	Ґрунтове повітря
Азот (N ₂)	78,08	78,08-80,24*
Кисень (O ₂)	20,95	20,9-0,0
Аргон (Ar)	0,93	-
Діоксид вуглецю (CO ₂)	0,03	0,03-20,0
Усі інші (пари N ₂ O, CH ₄ й 231са.)	0,04	-

* Азот + аргон.

Як видно, вміст O₂ і CO₂ в ґрунтовому повітрі коливається в широких межах. У верхніх, добре аерованих горизонтах ґрунтів, вміст кисню наближається до його вмісту в атмосферному повітрі, а в ґрунтах з утрудненим газообміном може знижуватися до десятих і сотих часток відсотка [278].

Виходячи із результатів експериментальних досліджень, прийнято кількість кисню у ґрунтовому повітрі 5,76 %, тоді концентрація кисню в ґрунті при його щільності $0,00142897 \text{ г/см}^3$ становить:

$$C = 0,0576 \cdot (0,00142897 \cdot 10^6) \text{ г/м}^3 = 166,87 \text{ г/м}^3.$$

Ґрунтове повітря займає всі пори ґрунту, не зайняті водою, і, отже, кількість його залежить від пористості і вологості ґрунту. Чим вище пористість і менше вологість ґрунту, тим більше міститься повітря в ній. Так як вологість і пористість ґрунту не залишаються без змін при різних умовах, то і повітроємність також представляє величину динамічну.

Сумарна величина пористості в мінеральних ґрунтах варіює від 5% у піщаниках і до 80% у важких глинистих ґрунтах, а в торфах і лісових підстилках вона може перевищувати 90% загального обсягу ґрунту. Тому повітроємність сухих ґрунтів може коливатися в значних межах. Однак, в природних умовах ґрунт завжди містить вологу і, отже, її повітроємність буде набагато нижче зазначених величин.

У розрахунках використані такі значення пористості ґрунтів:

- для піщаних та глинисто-піщаних – 8 %;
- для легкого суглинку – 30 %;
- для середньосуглинистих ґрунтів – 40 %;
- для важкого суглинку – 55 %;
- для торф'яно-болотних і торф'яників низинних – 75 %.

При прийнятій пористості концентрація кисню в ґрунті буде змінюватися таким чином:

- для піщаних та глинисто-піщаних – $C_n = 17,15 \text{ г/м}^3$;
- для легкого суглинку – $C_n = 64,31 \text{ г/м}^3$;
- для середньосуглинистих ґрунтів – $C_n = 85,74 \text{ г/м}^3$;
- для важкого суглинку – $C_n = 117,89 \text{ г/м}^3$;
- для торф'яно-болотних і торф'яників низинних – $C_n = 160,76 \text{ г/м}^3$.

Проведено розрахунок щільностей струму для кожного нафтопроводу, що проходить через Полтавську область, в кожному типі ґрунту при надходженні

деполяризатора під кутом 0, 30, 45, 60, 90, 120, 135, 150, 180 градусів, враховуючи задані ґрунтові умови. На основі отриманих результатів побудовано номограму для визначення щільності струму при кисневій деполяризації (рис. 5.9). Результати розрахунку щільностей струму для нафтопроводів при надходженні деполяризатора представлені на карті (рис. 5.10).

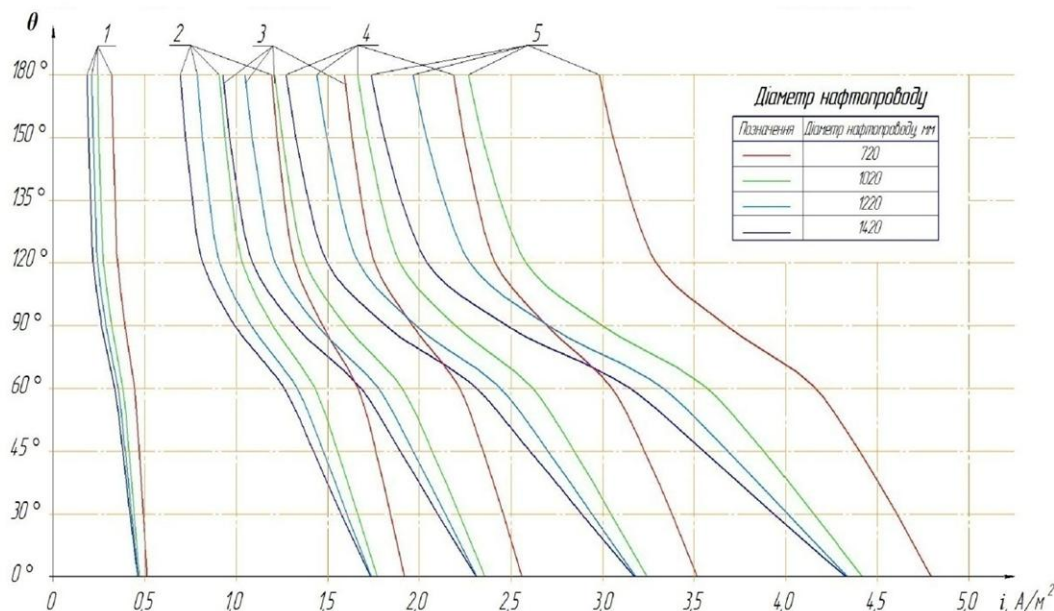


Рисунок – 5.9 Номограма для визначення щільності струму при кисневій деполяризації:

- 1 – для піску;
- 2– для легкого суглинку;
- 3– для середнього суглинку;
- 4 – для важкого суглинку;
- 5 – для торфу.

Розподіл щільності струму на поверхні трубопроводів за умов кисневої деполяризації нерівномірний. У найближчих до поверхні ґрунту точках нафтопроводу ускладнень з доставкою повітря (кисню) не виникає, тому верхня частина працює катодом і спостерігаються менші щільності струму, а у

найвіддаленіших від поверхні ґрунту точках перерізу трубопроводу, де доставка кисню ускладнена, спостерігаються більші щільності струму, тобто нижня частина відіграє роль анода. Останні кородують дужче, ніж у найближчих до поверхні ґрунту точках нафтопроводу.

Чим більшою є пористість ґрунту, а, значить, більше повітря і більша концентрація кисню у ґрунті, тим вищою є щільність струму, тим більшою є корозія металу, оскільки повітря пришвидшує корозію через деполяризаційну властивість. Однак, необхідно зауважити, що значне збільшення вмісту повітря в ґрунті призводить до зменшення її провідності, а, значить, до зменшення корозії там, де вона контролюється омічним фактором.

У загальному випадку зі збільшенням пористості ґрунту і збільшенням кисню в ґрунті виникає швидке збільшення швидкості корозії, яка потім зостається майже постійною.

Чим ближче до поверхні землі закладений нафтопровід і, значить, чим більшим є коефіцієнт дифузії, тим більшою є щільність струму, оскільки створюються умови для більш легкого потрапляння повітря у ґрунт.

Також результати показали, що на трубопроводах меншого діаметру щільність струму є вищою і навпаки.

Отже, розрахунок щільностей струму при кисневій деполяризації підтвердив твердження, що корозійна активність ґрунтів є найбільш високою у торф'яних ґрунтах, меншою – у суглинках та низькою – у піщаних ґрунтах.

Щільність корозійного струму $i_{кор}$ характеризує швидкість процесу постійного обміну іонами між металом і розчином, тобто швидкість корозії.

За щільністю струму можна оцінити ступінь корозійної активності по відношенню до сталі (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Ступінь корозійної активності залежно від щільності корозійного струму

Корозійна активність	Щільність корозійного струму, А/м ²
Низька	До 0,05
Середня	0,05-0,20
Висока	Більше 0,20

За даними таблиці 5.3 ступінь корозійної активності ділянок нафтопроводів в різних ґрунтових умовах є високим. Існує класифікація корозійної активності залежно від щільності корозійного струму Н. Л. Стаскевича (табл. 5.4) [279].

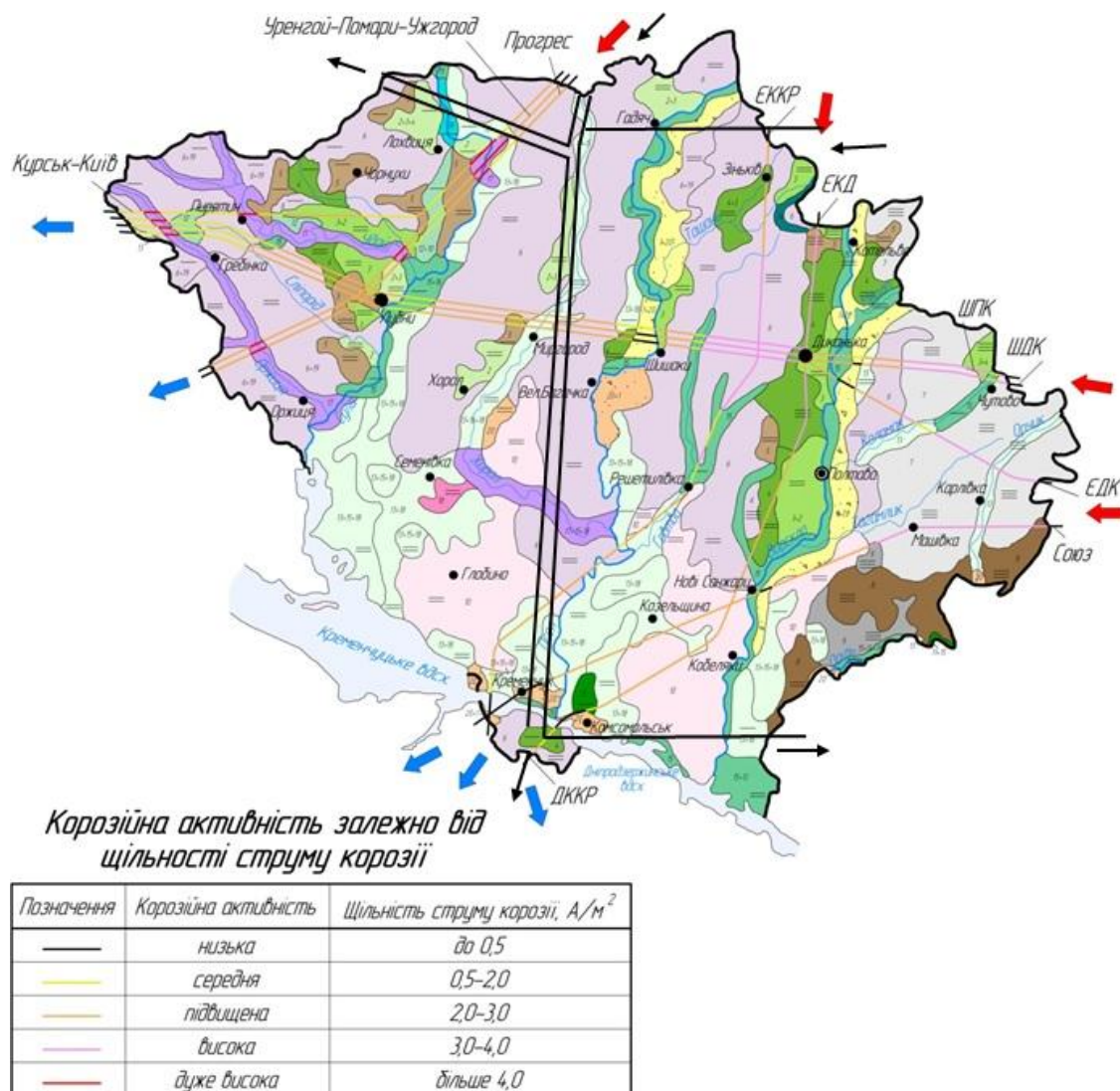


Рисунок – 5.10 Карта ґрунтів Потавської області із врахуванням розрахованої щільності корозійного струму

За даними таблиці 5.4 ділянки нафтопроводів Полтавської області в різних ґрунтових умовах мають різну корозійну активність: від низької до дуже високої.

Таблиця 5.4 – Ступінь корозійної активності залежно від щільності корозійного струму за Н. Л. Стаскевичем

Корозійна активність	Щільність корозійного струму, А/м ²
1	2
Низька	До 0,5
Середня	0,5-2,0

Продовж. табл. 5.4

1	2
Підвищена	2,0-3,0
Висока	3,0-4,0
Дуже висока	Більше 4,0

Отримані результати наносимо на карту у вигляді потенційно-небезпечних ділянок нафтопроводів (рис. 5.10), з якої бачимо, що у торф'яних ґрунтах та важких суглинках корозійна активність є найбільшою, у середніх та легких суглинках – середньою, у піщаних ґрунтах – низькою.

Отже, результати розрахунків корозійного струму і дослідження корозійності ґрунтів співпали. Виявлені найбільш небезпечні ділянки ґрунтів Полтавської області з точки зору їх корозійної агресивності за розрахунковим значенням щільності струму електрохімічної корозії за умов кисневої деполяризації. Місця розташування таких ділянок співпадає із корозійно агресивними ділянками ґрунтів за іншими показниками. Розглянута залежність для визначення корозійного струму може використовуватися для оцінки швидкості корозії на ділянках нафтопроводів.

Висновки до розділу 5

1. Розв'язана задача моделювання електрохімічної корозії сталі нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття при дії агресивного по відношенню до металу трубопроводу електролітичного середовища, котра зводиться до визначення стаціонарного електричного поля, що виникає при роботі гальванопари з анодом на трубі в тріщині і катодом на трубі під ізоляційним покриттям. Перевагою даної моделі є можливість прогнозування розвитку корозії трубопроводу за часом, що є важливим при визначенні залишкового ресурсу нафтопроводу.

2. Розподіл потенціалу електричного поля визначено шляхом розв'язання двохмірного диференціального рівняння Лапласа із заданими граничними умовами, що дозволило отримати функціональні залежності для розрахунків щільності струму (швидкості корозії) та електричного струму діючої гальванопари «метал в тріщині – метал під ізоляційним покриттям».

3. Розподіл щільності струму на гетерогенному електроді «труба в тріщині – труба під ізоляційним покриттям» нерівномірний. Щільність анодного струму (швидкості корозії) максимальна посередині тріщини. В області $x=a$ спостерігається перехід від одного значення щільності струму до іншого, причому при більших відношеннях L/c нерівномірність розподілу щільності струму в межах одної гетерогенної ділянки стає вкрай малою.

4. По мірі збільшення анодної ділянки максимальний розкид щільності струму між різними ділянками зменшується, тоді як нерівномірність його розподілу в межах однієї ділянки зростає. Вплив розміру анодної ділянки (ширини тріщини) в розподілі струму на гетерогенному електроді суттєво перевищує її власний розмір.

5. Основний вплив на величину та розподіл потенціалу і швидкість корозії має різниця потенціалів на гетерогенній поверхні між катодною та анодною ділянками та електропровідність середовища.

6. Швидкість корозії на гетерогенному електроді зростає із зростанням різниці потенціалів між ділянками «труба в тріщині – труба під ізоляцією» і збільшенням електропровідності середовища, в якому діє гальванопара.

7. При зменшенні поляризаційних характеристик металу труби в корозійному середовищі нерівномірність розподілу потенціалів і швидкість корозії на гетерогенному електроді (трубі) зростає. На рівномірність розподілу швидкості корозії впливає також відношення розмірів анодних ділянок до катодних.

8. Розв'язана задача моделювання корозії поверхні нафтопроводу за умов кисневої деполяризації в умовах експлуатації трубопроводу на основі рівняння дифузії кисню, що доцільно застосовувати до тривимірної пористої системи, якою є ґрунт.

9. Проведено розрахунок щільностей струму для кожного нафтопроводу, що проходить через Полтавську область, в кожному типі ґрунту при надходженні деполяризатора під кутом 0, 30, 45, 60, 90, 120, 135, 150, 180 градусів, враховуючи задані ґрунтові умови. На основі отриманих результатів побудовано номограму

для визначення щільності струму при кисневій деполяризації та карту щільностей корозійного струму на ділянках нафтопроводів Полтавської області.

Результати, приведені у розділі 5, опубліковані у [1, 4 – 7, 10, 12, 14, 19, 20, 30, 31, 33, 38, 41].

РОЗДІЛ 6

РОЗРАХУНОК ЗАЛИШКОВОЇ ТОВЩИНИ СТІНКИ ДІЛЯНКИ СТАЛЕВОГО НАФТОПРОВОДУ В УМОВАХ ВИНИКНЕННЯ ГАЛЬВАНІЧНОГО КОРОЗІЙНОГО ЕЛЕМЕНТУ В ТРІЩИНІ ІЗОЛЯЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ

6.1 Розрахункові залежності для оцінки глибини корозії сталевому нафтопроводу при сталому перебуванні агресивного електролітичного розчину в тріщині

Зовнішню поверхню нафтопровідних труб захищають від корозії ізоляційні покриття та катодний захист. Але навіть в присутності катодного захисту корозія виникає у місцях відшарування або порушення суцільності ізоляційного покриття.

Як тільки встановлений факт порушення ізоляційного покриття, виникає питання прогнозування часу витoku у зв'язку з корозією труби. В таких випадках важливо оцінювати стан, при якому трубопровід є працездатним.

Кількісна оцінка корозійних втрат залежить від зменшення товщини стінки зовнішньої поверхні сталевому нафтопроводу.

Для розрахунку товщини стінки при сталому перебуванні агресивного електролітичного розчину в зоні пошкодженої ізоляції розглянуто динаміку глибини корозії трубопроводу при роботі гальванічного елемента «трубопровід з пошкодженою ізоляцією – трубопровід під ізоляційним покриттям».

Відповідно до закону Фарадея корозійна втрата металу розраховується в такий спосіб:

$$M = K \times I \times t \quad (6.1)$$

де M – маса металу, г;

I – струм електрохімічної корозії, А;

t – час, год;

K – електрохімічний коефіцієнт металу, що визначається за формулою $K = \frac{A}{F \times U}$,

$K = M / F = 55,847 / 2 \cdot 26,80139 = 1,04186$ г/А·год. (за довідковим матеріалом $K = 1,0424$ г/А·год.);

M – хімічний еквівалент, г/моль

A – атомна вага металу, для заліза $A = 55,847$ г/моль;

U – валентність металу, валентність, для заліза $n = 2$;

F – постійна Фарадея, $F = 96485$ А·с/моль = 26,80139 А·год/моль.

Помічено, що локальна корозійна виразка звичайно має круглу форму. Розглянемо корозійну виразку на трубі у вигляді рівностороннього конуса, що рівномірно розростається.

Маса втраченого металу нафтопроводу чисельно буде дорівнювати об'єму цього конуса з врахуванням питомої ваги металу D (7,874 г/см³).

$$\text{Об'єм конуса: } V = 1/3 (\pi \cdot (a_k/2)^2 \cdot h_k) = \pi a_k^2 h_k / 12 \text{ мм}^3.$$

де a – площа корозійної виразки, мм

h – глибина корозійної виразки, мм

$$\text{Отже, з іншого боку маса втраченого металу дорівнює } m = \frac{\pi a^2}{12} h_k D .$$

Припустимо, що на останній фазі зовнішній діаметр корозійної виразки дорівнює товщині стінки труби або глибині h виразки.

Звідси глибина виразки:

$$h = \frac{12KI}{\pi \times D \times a^2} t \quad (6.2)$$

де D – питома вага металу трубопроводу (заліза), г/см³,

I – струму, який проходить через площу поперечного перерізу поверхні виразки, А/см²

З врахуванням струму електрохімічної корозії макрогальванопари, розрахованою за формулою [280 – 284].

$$I = \frac{2\gamma(E_a - E_k)}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k \alpha}{c}}{k(1 + \frac{\pi k L}{c})}.$$

вираз (6.2) набуває вигляду

$$h = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \left(\frac{2(E_a - E_k)\gamma}{\pi} \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k \alpha}{c}}{k(1 + \frac{\pi k L}{c})} \right) t. \quad (6.5)$$

де K – електрохімічний коефіцієнт металу, що визначається за формулою

$$K = \frac{A}{F \times U}, \quad K = M / F = 55,847 / 2 \cdot 26,80139 = 1,04186 \text{ г/А} \cdot \text{год. (за довідковим}$$

матеріалом $K = 1,0424 \text{ г/А} \cdot \text{год});$

t – тривалість часу, год;

E_a, E_k – потенціали відповідно анодної та катодної ділянок, В;

γ – питома електропровідність електроліту, є оберненою величиною до питомого опору електроліту, тобто $\gamma = 1/\rho$;

L – коефіцієнт, що залежить від питомої електропровідності електроліту та коефіцієнту поляризації.

Основними параметрами, які впливають на глибину корозійного пошкодження ділянки нафтопроводу є розміри анодно-катодних ділянок та характеристики перебігу електрохімічної корозії.

Результати дослідження залежності глибини корозії від часу та розмірів анодної ділянки наведені на рис. 6.1

Проведене чисельне дослідження отриманої залежності глибини корозії сталі трубопроводу в умовах виникнення гальванічного корозійного елементу в тріщині ізоляційного покриття. Аналіз залежності дозволяє стверджувати, що розподіл щільності струму, а відповідно й глибини корозії на анодному електроді нерівномірний. Щільність анодного струму (швидкості корозії), а отже й глибина корозії максимальна посередині тріщини.

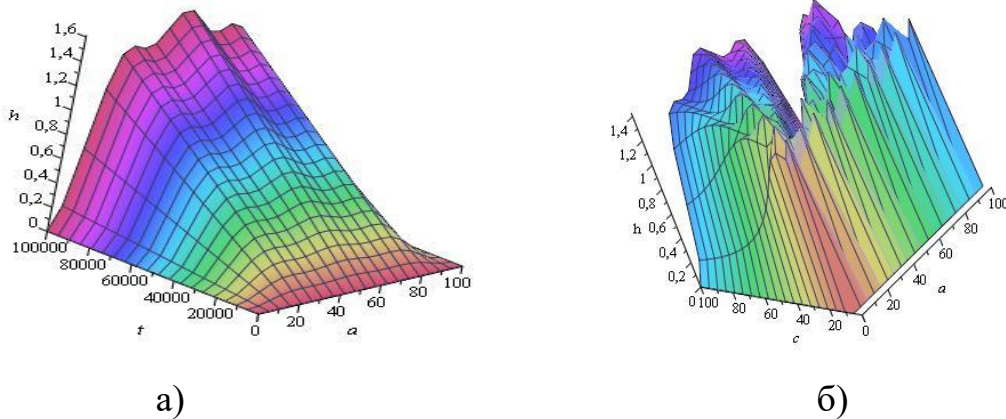


Рисунок – 6.1 Поверхня відгуку глибини корозії від часу (а) та розмірів (б) анодної ділянки

Тоді залишкова товщина стінки нафтопроводу визначається як

$$\Delta\delta = \delta - h, \quad (6.7)$$

де δ – номінальна товщина стінки ділянки нафтопроводу, мм

Відносна залишкова товщина стінки розраховується за формулою

$$\Delta v = \frac{\delta - h}{\delta} \quad (6.8)$$

Для розрахунку відносного залишкового ресурсу трубопроводу доцільно розрахувати допустиму залишкову товщину стінки нафтопроводу, що відповідає повному вичерпанню ресурсу конструкції.

6.2 Розрахункові залежності оцінювання залишкової товщини стінки при періодичному попаданні агресивного електролітичного розчину у тріщину

Частота попадання в тріщину ізоляційного покриття агресивного розчину залежить від умов та тривалості експлуатації нафтопроводу, та буде впливати на середньочасову силу струму макрогальванопари, а відтак і на швидкість корозії сталі в тріщині ізоляційного покриття.

Середньочасова сила струму збільшується із збільшенням частоти попадання агресивного розчину в тріщину, але до тих пір, поки не настане катодне обмеження процесу, так як з насиченням розчином надходження кисню гальмується.

Найбільш активної фази корозія ділянки трубопроводу в тріщині досягає коли на її поверхні утворюється плівка вологи такої товщини, що анодний процес в ній ще не гальмується, а для протікання катодного процесу на ділянці трубопроводу під ізоляційним покриттям створені найбільш сприятливі умови.

На основі викладеного можливо вважати, що процес корозії сталі в тріщинах ізоляційних покриттів є особливим видом електрохімічної корозії, в якій проявляються особливості як атмосферної корозії, так і електрохімічної корозії сталі, повністю зануреної в рідкій електроліт.

При регулярному періодичному зволоженні ґрунту прогнозувати подальші втрати сталі можливо також виходячи із наступного розрахунку.

Миттєва швидкість втрати товщини стінки $V = \Delta h / \Delta t$ визначається як межа середньої швидкості за умови необмеженого зменшення проміжку часу Δt , тобто

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta h}{\Delta t} = \frac{dh}{dt}. \quad (6.9)$$

Таким чином, швидкість зміни товщини стінки трубопроводу є похідною за часом від розміру початкової товщини стінки. Зрозуміло також, що швидкість зміни товщини стінки буде пропорційна його величині.

Отже, залежність зміни розміру товщини стінки ділянки трубопроводу від часу t можливо розглядати як похідну за часом

$$\frac{dh}{dt} = -rh, \quad (6.10)$$

де r – питома швидкість зменшення товщини стінки, яка залежить від марки сталі, початкової товщини стінки, агресивності середовища.

Після інтегрування одержимо

$$\ln h = -rt + \ln a,$$

де стала інтегрування $A = \ln a$.

З останньої рівності після потенціювання будемо мати

$$h = ae^{-rt} \quad (6.11)$$

Якщо відома початкова товщина стінки трубопроводу $h=h_0$ в початковий момент часу $t=0$ (на початок експлуатації конструкції), то підставивши в (6.11) ці значення, одержимо: $h_0 = a \times e^{-r \times 0}$, звідки $a = h_0$

Тоді (6.11) буде мати вигляд

$$h = h_0 \times e^{-rt} . \quad (6.12)$$

Для визначення r (питомої швидкості зменшення товщини стінки) прологарифмуємо обидві частини рівняння (6.12)

$$\ln h = \ln h_0 - rt . \quad (6.13)$$

Користуючись рівнянням (6.13) можливо обчислити значення r за двома відомими значеннями товщин h_1 і h_2 .

Товщину h_1 визначаємо на момент обстежень t_1 при максимальному струмі гальванопари (при зволоженні), а товщина h_2 визначається через час t_2 перед наступним зволоженням при досягненні стабільного мінімального значення струму гальванопари

$$h_2 = h_0 \times e^{-rt_2} . \quad (6.14)$$

Тоді:

$$\begin{aligned} \ln h_1 &= \ln h_0 - rt_1, \\ \ln h_2 &= \ln h_0 - rt_2. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Віднімемо друге рівняння системи (6.15) від першого

$$\ln h_1 - \ln h_2 = -rt_1 - (-rt_2) = r(t_2 - t_1),$$

звідки

$$r = \frac{\ln h_1 - \ln h_2}{t_2 - t_1} . \quad (6.16)$$

Отже, формула (6.11) може бути записана так

$$h = h_0 \times e^{-\left(\frac{\ln h_1 - \ln h_2}{t_2 - t_1}\right)t} . \quad (6.17)$$

Товщина стінки трубопроводу в тріщині через проміжок часу t_1 буде

$$h_1 = h_0 - \frac{12KI_1}{\pi \times D \times a^2} t_1 . \quad (6.18)$$

Аналогічно, можливо знайти товщину стінки через проміжок часу t_2

$$h_2 = h_0 - \frac{12KI_2}{\pi \times D \times a^2} t_2. \quad (6.19)$$

Відносна втрата товщини стінки трубопроводу на будь-який момент часу t від початку експлуатації чи попереднього обстеження буде становити

$$v = h_0 - h_0 e^{-\left(\frac{\ln h_1 - \ln h_2}{t_2 - t_1}\right)t}, \quad (6.20)$$

або

$$v = h_0 \left(1 - e^{-\left(\frac{\ln h_1 - \ln h_2}{t_2 - t_1}\right)t}\right).$$

При нерегулярному періодичному зволоженні конструкції розрахунки корозії сталі виконуються також за середнім значенням струму гальванопари.

За отриманими вибірковими даними замірів знаходять середнє значення струму, середнє квадратичне відхилення, а далі, вважаючи, що закон розподілу вибіркових даних є нормальним, із імовірністю 0,997 отримують за правилом «трьох сигм» межі розсіювання середньої величини:

$$\varepsilon = \bar{I} \pm 3\sigma,$$

де: \bar{I} – середнє значення струму гальванопари;

σ - середнє квадратичне відхилення.

6.3 Експериментальна перевірка методики розрахунку глибини корозії стінки ділянки трубопроводу

Для експериментальної перевірки запропонованої методики розрахунку глибини корозії стінки ділянки трубопроводу при роботі гальванопари в ґрунтових умовах проведено дослідження на малих зразках сталі марки 18Г2Афпс (межа міцності 600Мпа, межа текучості 450 Мпа). Хімічний склад у % сталі 18Г2Афпс наведений у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1– Хімічний склад у % сталі 18Г2Афпс

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	V	N	Cu	As
0,14- 0,22	до 0,17	1,3- 1,7	до 0,03	до 0,04	до 0,035	до 0,3	0,08- 0,15	0,015- 0,03	до 0,3	до 0,08

Для проведення експерименту було заготовлено 10 елементів-зразків сталевих циліндрів товщиною 1 та 6 мм (*T1-T10*).

Сталеві зразки заізольовані мають випуски із одного боку, вони моделювали трубопровід у тріщині ізоляційного покриття. Зразки товщиною 6 мм мають випуски на поверхню із припаяного ізольованого холоднотянутого дроту. Перед ізоляцією зразки було очищено і зважено на аналітичних вагах. Для дослідження корозійних втрат сталі при роботі макрогальванопар в процесі експерименту було створено пристосування, котре складалося з пластикового корита, заповненого агресивною рідиною, і напівзанурених у рідину підготовлених зразків.

Склад розчинів, які контактують з металом нафтопроводу може бути різним і в ряді випадків зовсім непередбачений. Тому в якості агресивного середовища для прискорення корозії вибрано 3%-ий розчин NaCl, який є стандартним електролітом при електрохімічних дослідженнях корозії металів.

Кожний зразок занурюється в розчин на половину товщини з розрахунку, щоб оголені випуски зразків знаходилися в агресивному розчині. Неповне занурення дослідних зразків дозволяє створити на трубі гальванопару диференціальної аерації із анодами на оголених випусках зразків і катодами на ділянках труби в ізоляції, що відображає реальні умови при зволоженні сталі нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття.

В процесі експерименту періодично проводилися заміри стаціонарних потенціалів металевих зразків на анодних і катодних ділянках. В якості електродів порівняння використаний мідно-сульфатний та хлор-срібний електроди. Дані замірів приведені в таблиці 2.2. Точки замірів стаціонарних потенціалів показані на схемі, рис. 2.1

Питома електропровідність 3% розчину NaCl та поляризаційні характеристики металу трубопроводу в 3%-ому NaCl прийняті із довідкової

літератури і складала: $\gamma = 0,067 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $b_a = 2 \text{ Ом см}^2$. Час експерименту складав – для зразків товщиною 1 мм – 170 год, а товщиною 6 мм – 5328 годин. Паралельно зазначеному експерименту для визначення загальної корозії були закладені в 3%-ий розчин NaCl попередньо зразки товщиною 1 та 6 мм.

Після закінчення експериментів елементи сталевих зразків вивільнялися від ізоляції, очищалися і зважувалися. Замірювалися також залишкові товщини на анодних ділянках та сама довжина анодних ділянок. Проводили розрахунки по визначенню струму гальванопари та відносної глибини корозії. Розрахунки приведено в додатку Б. Результати експериментів наведені в таблиці 2.3. Візуально було виявлено корозійні ураження на анодних ділянках гальванопар. Катодні ділянки не мали уражень.

Ваговий показник корозії визначався за різницею ваги до і після корозійних досліджень за формулою (2.3).

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою (2.8). Відповідний струм корозії визначався за формулою

$$I = i_p \times S_0 \quad (6.21)$$

Розрахункове значення сили струму, що відповідало ваговим показникам, співставлялося з розрахунковим значенням за формулою (5.58):

$$I = \frac{2(E_a - E_k)\gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{2 \kappa \left(1 + \frac{\kappa \pi L}{c}\right)}. \quad (6.22)$$

Для зразків Т1-Т10 в формулі (6.22) використані середні значення E_a і E_k . Глибинний показник корозії розраховано за формулою:

$$K_z = K_{ваг} \times \frac{8760}{1000 \times D} \quad (6.23)$$

де D – питома вага металу трубопровода (заліза), г/см^3 , $D = 7,874 \text{ г/см}^3$.

Результати вимірювань та розрахунків приведено в табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Результати розрахунків параметрів корозійного процесу

№ зразка	Середня глибина корозії h , см	Втрата площі перерізу $\Delta A_s = A_{s1} - A_{s2}$, см ²	Розрахунок глибини корозії за ваговим показником				Розрахунок глибини корозії за розробленою математичною моделлю				Абсолютна похибка за значенням струму гальванопари, I , 10^{-4} А	Глибинний показник корозії, мм/год
			Швидкість корозії, i , А/см ²	Струм гальванопари по вагових показниках, I_e , 10^{-4} , А	Ваговий показник корозії, $g/см^2 год$	Розрахункова глибина корозійного пошкодження, h_e	Розрахункове значення струму гальванопари за математичною моделлю, I_p , 10^{-4} А	Швидкість корозії, i , А/см ²	Ваговий показник корозії, $g/см^2 год$	Розрахункова глибина корозійного пошкодження, h_p		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
T1	0,005	0,003	0,0012	0,91	0,0013	0,006	0,88	0,0011	0,00113	0,0054	0,11	0,0012
T2	0,008	0,00345	0,0017	1,65	0,0018	0,01	1,64	0,0015	0,001539	0,01	0,01	0,0017
T3	0,008	0,0036	0,0014	1,3	0,0015	0,0089	1,36	0,0014	0,001436	0,0083	0,11	0,0015

Продовження табл. 6.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
T4	0,0035	0,0027	0,00097	0,44	0,0010	0,0027	0,36	0,00065	0,000667	0,0022	0,09	0,0007
T5	0,035	0,0051	0,0016	5,14	0,00165	0,031	5,16	0,00161	0,00161	0,031	-0,02	0,0018
T6	0,015	0,0038	0,00114	3,64	0,00117	0,022	3,6	0,00114	0,001169	0,022	-0,04	0,0013
T7	0,05	0,0864	0,00013	0,37	0,00016	0,07	0,35	0,000125	0,000128	0,066	0,02	0,00014
T8	0,058	0,087	0,000114	0,32	0,00014	0,061	0,35	0,000125	0,000128	0,066	-0,03	0,00014
T9	0,065	0,0864	0,000114	0,34	0,00015	0,065	0,35	0,000125	0,000128	0,066	-0,01	0,00014
T10	0,065	0,0704	0,000114	0,34	0,00015	0,065	0,35	0,000125	0,000128	0,066	-0,01	0,00014

Розрахункове значення сили струму, що відповідало ваговим показникам, співставлялося з розрахунковим значенням сили струму за формулою 5.58. Результати порівняння наведено на рис. 6.4

$I, A \times 10^{-4}$

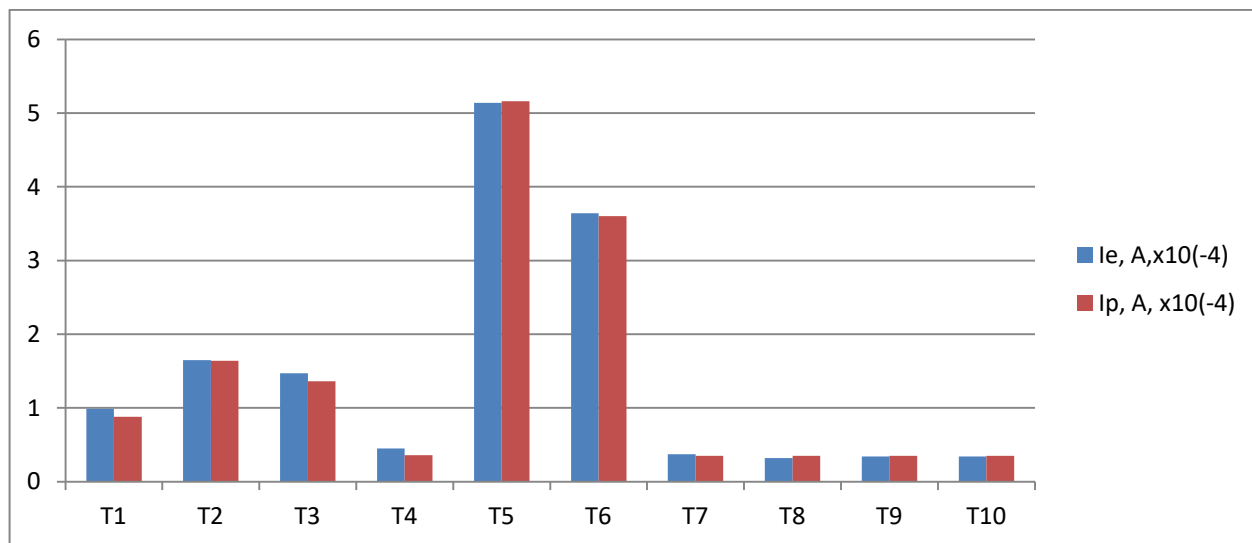


Рисунок – 6.4 Порівняльна діаграма значень струму електрохімічної корозії за ваговими показниками та запропонованою математичною моделлю.

За отриманими значеннями струму електрохімічної корозії за ваговими показниками та запропонованою математичною моделлю розраховані відповідні глибини корозійних пошкоджень. Результати розрахунків наведено в таблиці 6.2 та на рис. 6.5.

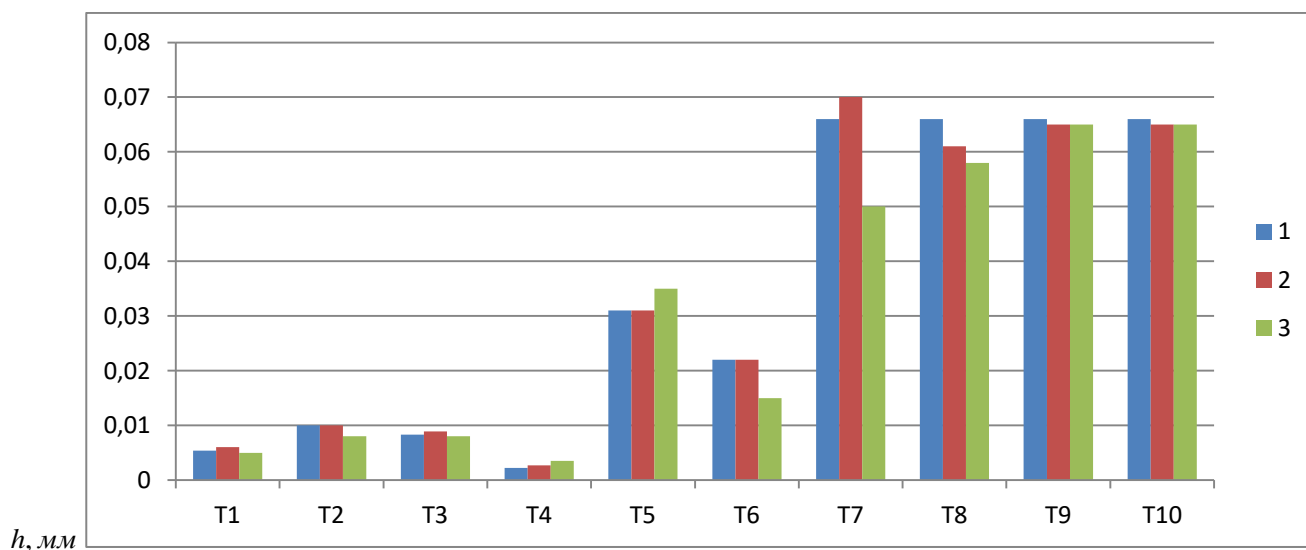


Рисунок – 6.5 Порівняльна діаграма глибини корозії ділянки нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття

- 1- за розрахунковим значенням струму;
- 2- за ваговими показниками;
- 3- за безпосередніми замірами

Таким чином з результатів експериментальних досліджень по корозії сталевих зразків в умовах утворення гальванопар видно, що вони досить добре співпадають з даними, отриманими при розрахунках за розробленою математичною моделлю (табл. 6.4). Дані дослідження підтвердили основну роль макрогальванічних пар в корозійних втратах у тріщинах металевих труб нафтопроводів. Доля корозії (глибини корозії), що викликається роботою макрогальванічних пар в розчині 3% хлориду натрію в досліджених зразках в даних умовах складала 93,57 – 99,97%.

Другим етапом експериментальних досліджень було визначення впливу ширини ділянки уражень на глибину ураження.

Для досліджень використані фрагменти-зразки сталі товщиною 6, 8, 16 мм. Повна довжина сталевих зразків складала 350 мм. Всього було підготовлено 36 сталевих зразків [285].

Локальні корозійні ураження на зразках були утворені шляхом травлення струмом.

Зразки було покрито лакофарбовим покриттям, а місця, що підлягають корозії, були оголені посередині від фарби на ширину 5; 10; 15 і 20 мм. Оголені ділянки імітували довжину ділянки трубопроводу в зоні пошкодженої ізоляції, що підлягає ураженню. На кожну ширину ділянок виготовлено по три зразки-близнюки і три зразки без уражень.

В якості агресивного середовища для прискорення корозії вибрано 3%-ий розчин NaCl, який є стандартним електролітом при електрохімічних дослідженнях корозії металів.

Кожний зразок було занурено в ємність з агресивним середовищем (3% розчин NaCl). Для дослідження корозійних втрат при роботі макрогальванопар в процесі експерименту було створено пристосування, котре складалося з пластикового корита, заповненого агресивною рідиною, і занурених у рідину підготовлених зразків (рис . 6.6).

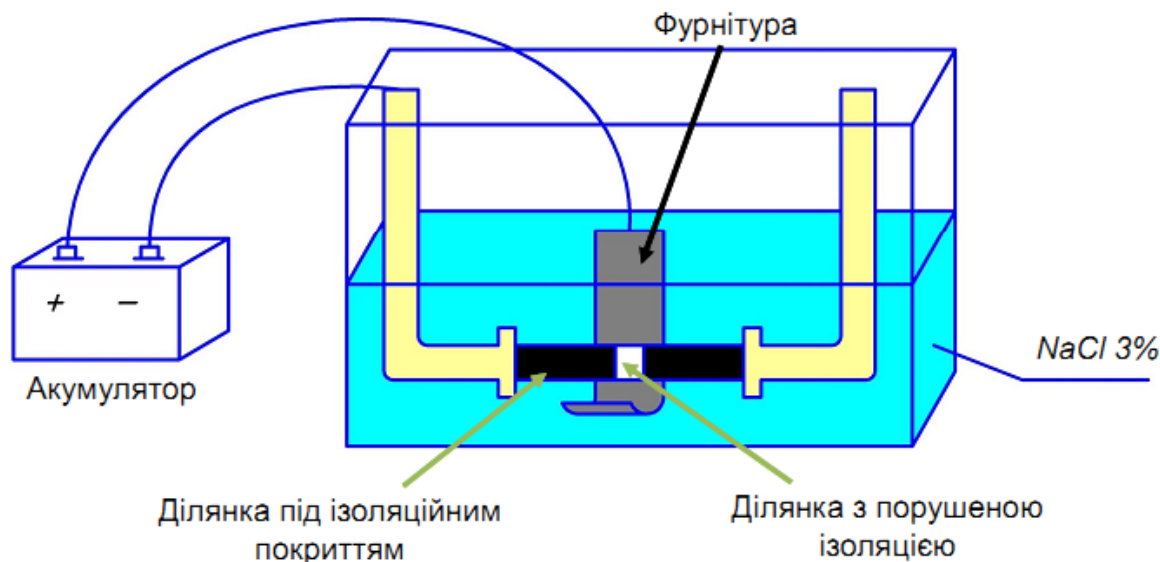


Рисунок – 6.6 Схема експериментальної установки перевірки втрат металу під час електрохімічної корозії

З метою прискорення процесу локальної корозії сталеві зразки включались в електричний ланцюг, у якому анодом виступала оголена ділянка зразка, а катодом – смуга з нержавіючої сталі, що огинала на відстані оголені місця на зразках. Струм пропускали від потенціостата ПИ 50-1, котрий працював у режимі „гальваностат,,. Час травлення складав 1 годину. Для отримання різних співвідношень між шириною і глибиною вражень сила струму змінювалася в межах 0,03 – 0,8 А, а щільність струму – в межах 0,23 – 0,49 А/см². Щільність струму (швидкість корозії) складала відповідно: для зразків товщиною 6 мм – 0,34 А/см², для зразків товщиною 8 мм – 0,49 А/см², для зразків товщиною 16 мм – 0,23 А/см². Проведене травлення фрагментів-зразків за прийнятою методикою дозволило отримати фрагменти зразків із різною глибиною корозії стінки і імітували корозійний процес при роботі гальванопар «труба в тріщині – труба під ізоляційним покриттям». Характеристики сталевих фрагментів – зразків після пропускання струму наведені в табл. 6.3.

Таблиця 6.3 – Характеристика сталевих фрагментів-зразків

Шифр зразка труби	Початкова площа ділянки, $A''_{ss}, \text{мм}^2$	Ширина оголеної ділянки, $a, \text{мм}$	Середня глибина корозії, $h, \text{мм/год}$	Залишкова товщина стрижня, мм	Кінцева площа ділянки, $A^k_{ss}, \text{мм}^2$	Втрати площі ділянки, $\Delta A_{ss}, \text{мм}^2$	Відносна втрата площі ділянки, $\Delta A_{ss} / A''_{ss}$	Відсоток втрати товщини стінки, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Товщина стінки зразка 6 мм								
T6.5.1	35,23	5	0,35	6,34	31,55	3,68	0,104	5,23
T6.5.2	33,16	5	0,3	6,19	30,07	3,09	0,093	4,62
T6.5.3	35,02	5	0,35	6,33	31,45	3,57	0,102	5,24
T6.10.1	35,76	10	0,38	6,37	31,85	3,91	0,109	5,63
T6.10.2	36,61	10	0,435	6,39	32,05	4,56	0,124	6,37
T6.10.3	35,76	10	0,43	6,33	31,45	4,31	0,12	6,38
T6.15.1	35,44	15	0,58	6,14	29,59	5,85	0,165	8,63
T6.15.2	35,23	15	0,6	6,09	29,11	6,12	0,173	8,96
T6.15.3	30,37	15	0,6	5,62	24,79	5,58	0,183	9,66
T6.20.1	35,13	20	0,7	5,98	28,07	7,06	0,2	10,47
T6.20.2	34,40	20	0,8	5,82	26,59	7,81	0,227	12,08
СТ6.20.3	34,09	20	0,8	5,79	26,32	7,77	0,227	12,14
Товщина стінки зразка 8мм								
T8.5.1	50,24	5	0,32	7,68	46,3	3,94	0,078	4,0
T8.5.2	50,24	5	0,32	7,68	46,3	3,94	0,078	4,0
T8.5.3	50,24	5	0,32	7,68	46,3	3,94	0,078	4,0
T8.10.1	50,24	10	0,55	7,45	43,57	6,67	0,132	6,87
T8.10.2	49,48	10	0,45	7,49	44,03	5,45	0,11	5,66
T8.10.3	50,24	10	0,485	7,515	44,33	5,91	0,117	6,06
T8.15.1	50,24	15	0,5	7,5	44,15	6,09	0,121	5,93
T8.15.2	49,48	15	0,474	7,93	49,36	0,12	0,002	5,64
T8.15.3	50,24	15	0,5	7,5	44,15	6,09	0,121	9,37
T8.20.1	51,5	20	0,69	7,4	42,98	8,52	0,165	8,52
T8.20.2	51,5	20	0,69	7,4	42,98	8,52	0,165	8,52
T8.20.3	48,99	20	0,69	7,2	40,69	8,3	0,17	8,74
Товщина стінки зразка 16мм								
T16.5.1	200,96	5	0,325	15,675	192,87	8,09	0,04	2,03
T16.5.2	200,96	5	0,345	15,655	192,3	8,66	0,043	2,16
T16.5.3	200,96	5	0,32	15,68	193,0	7,96	0,0398	2
T16.10.1	200,96	10	0,65	15,35	184,96	16,0	0,079	4,06
T16.10.2	200,96	10	0,6	15,4	186,17	14,79	0,073	3,75

Продовження табл. 6.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
T16.10.3	200,96	10	0,7	15,3	183,7	17,26	0,085	4,37
T16.15.1	200,96	15	0,95	15,05	177,8	23,16	0,115	5,93
T16.15.2	200,96	15	0,85	15,15	180,17	20,79	0,103	5,31
T16.15.3	200,96	15	0,95	15,05	177,8	23,16	0,115	5,93
T16.20.1	200,96	20	1,25	14,75	170,8	30,16	0,15	7,81
T16.20.2	200,96	20	1,0	15,0	176,6	24,36	0,12	6,25
T16.20.3	200,96	20	1,55	14,45	163,9	37,06	0,18	9,68

Розрахунок коефіцієнтів варіації відносної втрати товщини стінки сталевих фрагментів-зразків приведені в додатку В.

Основною характеристикою, що впливає на залишковий ресурс трубопроводу є втрата товщини стінки трубопроводу у місцях локальних уражень, яка суттєво залежить від розмірів ділянки з пошкодженою ізоляцією (рис. 6.7, 6.8)

$h, \text{мм}$

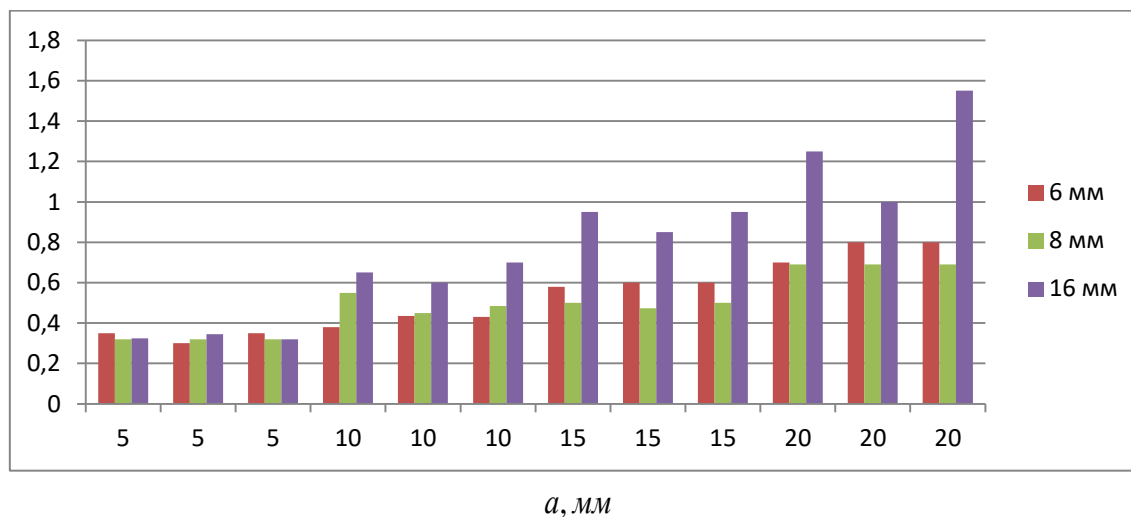


Рисунок – 6.7 Діаграма впливу ширини анодної ділянки на глибину корозію залежно від товщини сталевих зразків

При збільшенні розмірів анодних ділянок від 5 до 20 мм спостерігається збільшення глибини корозії стінки нафтопроводу на цій ділянці.

V

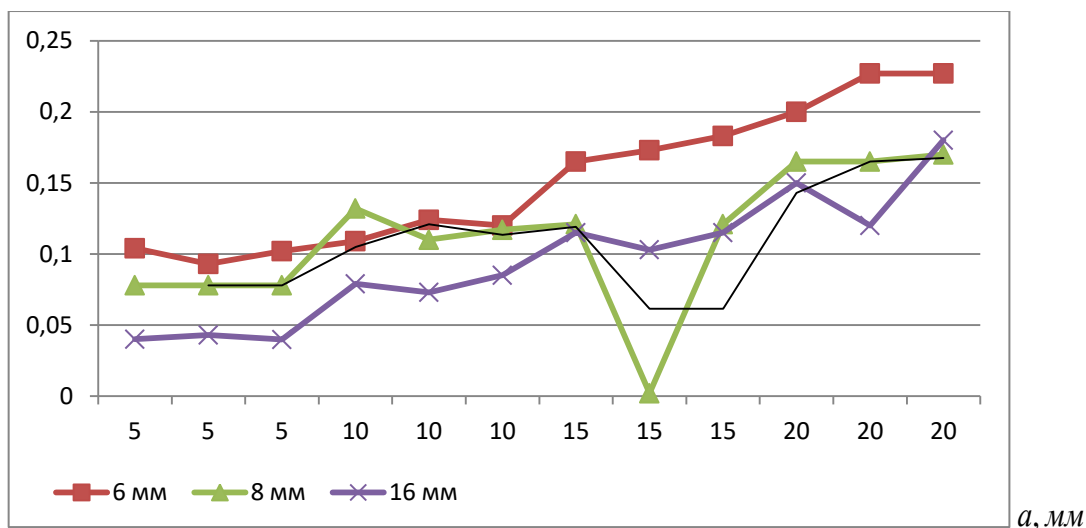


Рисунок – 6.8 Залежність відносної втрати товщини стінки сталевих зразків від ширини анодної ділянки

Для встановлення зв'язку між шириною ділянки і глибиною корозії на даній ділянці проведено регресивний аналіз.

Для аналізу застосоване лінійне рівняння регресії:

$$Y = a + bx, \quad (6.25)$$

де: x – ширина ділянки, мм;

Y – глибина корозії, мм.

Параметри рівняння регресії визначаються методом найменших квадратів, основа якого – мінімізація суми квадратів відхилень емпіричних значень « y » від теоретичних « Y »

$$\sum (y - Y)^2 \rightarrow \min. \quad (6.26)$$

Відомо, що значення параметрів a і b , при яких мінімізується сума квадратів відхилень визначається з системи нормальних рівнянь

$$\sum y = na + b \sum x, \quad (6.27)$$

$$\sum xy = a \sum x + b \sum x^2, \quad (6.28)$$

Розв'язавши цю систему, знаходимо значення параметрів

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - \sum x \sum x}, \quad (6.29)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x},$$

Порядок обчислення параметрів лінійної регресії зв'язку між шириною ділянки і глибиною корозії ділянки, значення взаємозв'язаних ознак та необхідні для розрахунків параметри приведені в таблиці 6.4. Обчислення коефіцієнтів регресії та перевірка їх значущості проведені за допомогою t -критерія Стьюдента.

Таблиця 6.4 – Обчислення коефіцієнтів регресії

Шифр зразка	Ширина враженої ділянки, мм x	Глибина корозійних вражень, мм y	xu	x^2	Y	$y-Y$	$(y-Y)^2$	$y-y^-$	$(y-y^-)^2$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Товщина стінки 6 мм									
T6.5.1	5	0,35	1,75	25	0,325	0,025	0,0006	-0,177	0,031
T6.5.2	5	0,3	1,5	25	0,325	0,025	0,0006	-0,227	0,051
T6.5.3	5	0,35	1,75	25	0,325	0,025	0,0006	-0,177	0,031
T6.10.1	10	0,38	3,8	100	0,46	-0,08	0,0064	-0,147	0,021
T6.10.2	10	0,435	4,35	100	0,46	-0,025	0,0006	-0,092	0,008
T6.10.3	10	0,43	4,3	100	0,46	-0,03	0,0009	-0,097	0,009
T6.15.1	15	0,58	8,7	225	0,595	-0,015	0,0002	0,053	0,003
T6.15.2	15	0,6	9,0	225	0,595	0,005	0,000025	0,073	0,005
T6.15.3	15	0,6	9,0	225	0,595	0,005	0,000025	0,073	0,005
T6.20.1	20	0,7	14	400	0,73	-0,03	0,0009	0,173	0,029
T6.20.2	20	0,8	16	400	0,73	0,07	0,0049	0,273	0,074
T6.20.3	20	0,8	16	400	0,73	0,07	0,0049	0,273	0,074
Всього	150,0	6,325	90,15	2280	6,33	0,045	0,021	0,001	0,341
$e = \frac{12 \times 90,15 - 150 \times 6,325}{12 \times 2280 - 150 \times 150} = 0,027 \quad a = 0,527 - 0,027 \times 12,5 = 0,19;$ $Y = 0,19 + 0,027x$ $\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - \bar{y})^2 = \frac{1}{12} \times 0,341 = 0,028 \quad \sigma_e^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - Y)^2 = \frac{1}{12} \times 0,021 = 0,00175$ $\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \sum x^2 - \bar{x}^2 = \frac{1}{12} \times 2280 - 12,5^2 = 33,75 \quad \mu_e = \sqrt{\frac{\sigma_e^2}{\sigma_x^2 (n - m)}} = \sqrt{\frac{0,00175}{33,75 \times 10}} = 0,002$ $t = \frac{b}{\mu_e} = \frac{0,027}{0,002} = 13,5 \quad \Phi 2,26$									
Товщина стінки 8 мм									
T8.5.1	5	0,32	1,6	25	0,349	-0,029	0,00084	-0,18	0,0324

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T8.5.2	5	0,32	1,6	25	0,349	-0,029	0,00084	-0,18	0,0324
T8.5.3	5	0,32	1,6	25	0,349	-0,029	0,00084	-0,18	0,0324
T8.10.1	10	0,55	5,5	100	0,449	0,072	0,0052	0,5	0,25
T8.10.2	10	0,45	4,5	100	0,449	0,001	0,000001	-0,05	0,0025
T8.10.3	10	0,485	4,85	100	0,449	0,037	0,00137	-0,015	0,000225
T8.15.1	15	0,5	7,5	225	0,549	-0,012	0,00014	0	0
T8.15.2	15	0,474	7,11	225	0,549	-0,087	0,0076	-0,026	0,00067
T8.15.3	15	0,5	7,5	225	0,549	-0,049	0,0024	0	0
T8.20.1	20	0,69	13,8	400	0,649	-0,008	0,000064	0,19	0,0361
T8.20.2	20	0,69	13,8	400	0,649	-0,008	0,000064	0,19	0,0361
T8.20.3	20	0,69	13,8	400	0,649	-0,008	0,000064	0,19	0,0361
Всього	150,0	5,99	83,16	2280	5,98	-0,157	0,019	0,439	0,458

$$e = \frac{12 \times 83,16 - 150 \times 5,99}{12 \times 2280 - 150 \times 150} = 0,02 \quad a = 0,499 - 0,02 \times 12,5 = 0,249;$$

$$Y = 0,249 + 0,02x$$

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - \bar{y})^2 = \frac{1}{12} \times 0,458 = 0,038 \quad \sigma_e^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - Y)^2 = \frac{1}{12} \times 0,019 = 0,0016$$

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \sum x^2 - \bar{x}^2 = \frac{1}{12} \times 2280 - 12,5^2 = 33,75 \quad \mu_e = \sqrt{\frac{\sigma_e^2}{\sigma_x^2(n-m)}} = \sqrt{\frac{0,0016}{33,75 \times 10}} = 0,0022$$

$$t = \frac{b}{\mu_e} = \frac{0,02}{0,0022} = 9,09 \quad \Phi 2,26$$

Товщина стінки 16мм

T16.5.1	5	0,325	1,625	25	0,08	0,245	0,06	-0,46	0,21
T16.5.2	5	0,345	1,725	25	0,08	0,265	0,07	-0,445	0,19
T16.5.3	5	0,32	1,6	25	0,08	0,24	0,0576	-0,47	0,22
T16.10.1	10	0,65	6,5	100	0,5	0,15	0,0225	-0,14	0,0196
T16.10.2	10	0,6	6,0	100	0,5	0,1	0,01	-0,19	0,0361
T16.10.3	10	0,7	7,0	100	0,5	0,2	0,04	-0,09	0,0081
T16.15.1	15	0,95	38,25	225	1,08	-0,13	0,0169	0,16	0,0256
T16.15.2	15	0,85	12,75	225	1,08	-0,23	0,0529	0,06	0,0036
T16.15.3	15	0,95	14,25	225	1,08	-0,13	0,0169	0,16	0,0256

Продовження табл. 6.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Т16.20.1	20	1,25	25,0	400	1,66	-0,41	0,17	0,46	0,21
Т16.20.2	20	1,0	20,0	400	1,66	-0,66	0,43	0,21	0,04
Т16.20.3	20	1,55	31,0	400	1,66	-0,11	0,0121	0,76	0,57
Всього	150,0	9,49	165,7	2280	9,96	-0,47	0,96	0,015	1,56

$$b = \frac{12 \times 165,7 - 150 \times 9,49}{12 \times 2280 - 150 \times 150} = 0,116 \quad a = 0,79 - 0,116 \times 12,5 = -0,66;$$

$$Y = -0,66 + 0,116x$$

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - \bar{y})^2 = \frac{1}{12} \times 1,56 = 0,129 \quad \sigma_e^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n (y - Y)^2 = \frac{1}{12} \times 0,96 = 0,08$$

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \sum x^2 - \bar{x}^2 = \frac{1}{12} \times 2280 - 12,5^2 = 33,75 \quad \mu_e = \sqrt{\frac{\sigma_e^2}{\sigma_x^2 (n - m)}} = \sqrt{\frac{0,08}{33,75 \times 10}} = 0,0153$$

$$t = \frac{b}{\mu_e} = \frac{0,116}{0,0153} = 7,58 \quad \Phi 2,26$$

Відхилення ($y-U$) називають залишковими і позначають індексом «e».

Таким чином, гіпотеза про випадковий характер коефіцієнтів регресії відхиляється, а отже, з імовірністю 0,95 вплив розмірів анодної ділянки на глибину корозії визначається значущим для всіх зразків

Висновки за розділом 6

1. Отримана залежність, що дозволяє розрахувати глибину корозії ділянки сталевих трубопроводів в тріщині ізоляційного покриття при роботі макрогальванічної корозійної пари і сталому перебуванні агресивного розчину в тріщині.
2. Розроблена методика розрахунку відносної втрати товщини стінки на ділянці трубопроводу в тріщині ізоляційного покриття в умовах періодичної дії агресивного розчину.
3. Експериментальні дослідження на малих сталевих зразках методики розрахунку глибини корозії в розчині 3% NaCl показали, що корозійні випробування узгоджуються з розрахунковими за значенням струму макрогальванопари та швидкості корозії.
4. Підтверджено основну роль макрогальванічних пар в корозійних втратах сталі трубопроводу в тріщинах ізоляційного покриття. Доля корозії, що викликається роботою макрогальванічних пар в розчині 3% NaCl на досліджуваних зразках в даних умовах складає 93,57-99,97%.
5. Результати експерименту дозволяють вважати можливим проводити розрахунки глибини корозії стінки сталевих трубопроводів в тріщині ізоляційного покриття за розробленою методикою при дії агресивного ґрунтового середовища на конструкціях, що експлуатуються, а також дати прогноз розвитку процесу корозії.
6. Експериментальні дослідження на малих сталевих зразках підтвердили наявність лінійної залежності між шириною пошкодження ізоляційного покриття та глибиною корозійних вражень стінки трубопроводу. Отримані відповідні аналітичні залежності, що зв'язують ширину пошкодженої ділянки ізоляційного покриття та глибину корозійних вражень стінки трубопроводу.

Результати, приведені у розділі 6, опубліковані у [4,5, 30, 31, 34, 40].

РОЗДІЛ 7**РОЗРАХУНОК ЗАЛИШКОВОГО РЕСУРСУ ТА ОЦІНЮВАННЯ
МІЦНОСТІ СТАЛЕВОГО НАФТОПРОВОДУ ІЗ КОРОЗІЙНИМИ
УРАЖЕННЯМИ В ТРІЩИНАХ ІЗОЛЯЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ****7.1 Розрахунок гранично допустимої товщини стінки сталевго нафтопроводу****7.1.1 Оцінка міцності сталевго нафтопроводу та допустимої глибини корозії сталі
в тріщинах ізоляційного покриття**

Товщина стінки трубопроводу є визначальним параметром, що характеризує його міцність. Хоча кожна труба має власний сертифікат, вона повинна розраховуватись на міцність, для чого й необхідно знати фактичну товщину стінки з врахуванням робочого тиску і гранично допустиму товщину стінки при якій не виникне аварійний вилив нафти або нафтопродуктів.

Допустима залишкова товщина стінки нафтопроводу відповідає повному вичерпанню ресурсу конструкції .

У трубопроводі діють радіальні, поздовжні і кільцеві напруження. Радіальні напруження за значенням значно менші за кільцеві та поздовжні напруження, тому в перевірних розрахунках міцності не враховуються.

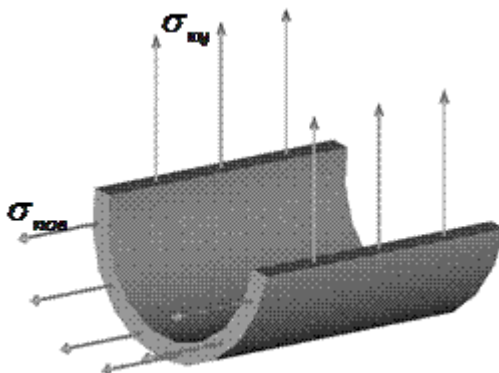


Рисунок – 7.1 Схема напруженого стану ділянки трубопроводу

Перевірка міцності трубопроводу здійснюється за відомим методом граничних станів. Розглядається такий напружений стан трубопроводу, при якому його подальша експлуатація неможлива. Перший граничний стан – несуча здатність (руйнування трубопроводу під впливом внутрішнього тиску), другий – гранично допустимі деформації. Характеристикою несучої здатності трубопроводів є тимчасовий опір металу труб, або межа міцності.

За відмову сталевих нафтопроводів за несучою здатністю прийнятий стан, коли напруження від розрахункових навантажень і впливів на досліджуваній ділянці в тріщині, перевищить межу плинності трубної сталі

$$\sigma > R \quad (7.1)$$

де σ – продольне осьове напруження від розрахункових навантажень і впливів, Мпа;

R_s – розрахунковий опір матеріалу труби (межа плинності).

Міцність трубопроводу забезпечується шляхом розрахунку напружень, що виникають у ньому в процесі експлуатації та порівняння їх з опором матеріалу труби R .

При визначенні напруженого стану трубопроводу для перевірки першого граничного стану враховуються напруження, які впливають на руйнівний тиск.

Перевірку на міцність підземних трубопроводів з метою виключення недопустимих деформацій виконують виходячі із умов

$$[\sigma_{npN}] \leq \phi_2 R_1, \quad (7.2)$$

$$\sigma_{кц} \leq \frac{m}{0,9k_n} R_2^n \quad (7.3)$$

де $[\sigma_{npN}]$ – поздовжнє осьове напруження від розрахункових навантажень та впливів, Мпа;

ϕ_2 – коефіцієнт, що враховує двоосний напружений стан металу труби (при розтягуючих напруженнях приймається рівним 1);

R_1, R_2 – розрахункові опори розтягу (стиску), Мпа.

$$R_1 = \frac{R_1^n m}{k_1 k_n}, \quad R_2 = \frac{R_2^n m}{k_2 k_n}, \quad (7.4)$$

m – коефіцієнт умов роботи трубопровода;

k_1, k_2 – коефіцієнти надійності за матеріалом трубопроводу;

k_n – коефіцієнт надійності за призначенням трубопровода.

Поздовжні осьові напруження визначаються із розрахункових навантажень та впливів з врахуванням пружнопластичної роботи металу. Для прямолінійних ділянок підземних трубопроводів при відсутності поздовжніх та поперечних переміщень та просадок ґрунту поздовжні осьові напруження від впливу внутрішнього тиску, температурного перепаду і пружного згину, Мпа, визначаються за формулою

$$\sigma_{npN} = \frac{0,15 p D_{вн}}{\delta} - \alpha E \Delta t \pm \frac{E D_{зovн}}{2 \rho}, \quad (7.5)$$

де p – робочий тиск, Мпа;

$D_{вн}$ – внутрішній діаметр ділянки трубопровода, см;

$$\sigma_{кц} = \frac{p D_{вн}}{2 \delta}. \quad (7.6)$$

де δ – номінальна товщина стінки ділянки трубопровода, см;

α – коефіцієнт лінійного розширення металу труб, град⁻¹;

E – змінний модуль пружності матеріалу труби, Мпа;

Δt – розрахунковий температурний перепад, °С;

ρ – мінімальний радіус пружного вигину осі трубопроводу, см.

Різниця між граничною несучою здатністю на момент обстеження і розрахунковим зусиллям, що діє на конструкцію під час експлуатації, створює запас за несучою здатністю, який може бути врахований при розрахунках залишкового ресурсу конструкції з ураженою корозією ділянки трубопроводу в тріщинах ізоляційного покриття.

Розрахунок дійсних напружень, що виникають в трубопроводі на момент обстеження виконують шляхом врахування зменшення товщини стінки нафтопроводу, що вводиться в розрахунок

$$\Delta\delta = \delta - h, \quad (7.7)$$

де $\Delta\delta$ – залишкова товщина стінки нафтопроводу на ділянці, що уражена корозією, мм;

h – глибина корозії, мм;

Рівень кільцевого напруження в трубопроводі, що має корозійні ураження (рис. 7.2), має відповідати умові [26]:

$$\frac{p(D_{\text{вн}} + 2h)}{2(\delta - h)} \leq [\sigma_{\text{кц}}] \quad (7.8)$$

$D_{\text{вн}}$ – внутрішній діаметр труби, мм;

$[\sigma_{\text{кц}}]$ – допустиме кільцеве напруження.

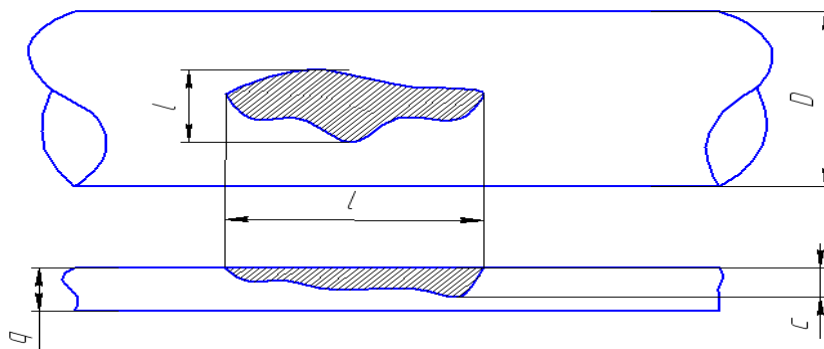


Рисунок – 7.2 Стінка труби уражена корозією: q – товщина стінки трубопроводу, l та c – розміри враженої ділянки, D – діаметр трубопроводу

Допустима глибина корозії стінки труби $[h]$ розраховується за формулою

$$[h] = \delta - \frac{pD_3}{2([\sigma_{\text{кц}}] + p)} \quad (7.9)$$

де D_3 – зовнішній діаметр трубопроводу, мм.

Так як для труб $\delta \ll D$, формулу (7.9) можна застосовувати для випадків внутрішньої та зовнішньої корозії. Формула (7.9) може бути записана так:

$$[\varepsilon] = \left(1 - \frac{p \times D_3}{2\delta([\sigma_{\text{кц}}] + p)}\right) 100\% \quad (7.10)$$

де $[\varepsilon] = \frac{[h]}{\delta}$ – допустиме відносне стоншення стінки трубопроводу.

Фактичне абсолютне h (або відносне ε) стоншення стінки мають бути менші допустимих: $h \leq [h]$ (або $\varepsilon \leq [\varepsilon]$).

Аналогічно перевірка виконується за поздовжніми напруженнями та розраховується допустима глибина корозії.

Згідно вимог [286] для ділянок нафтопроводів, що мають корозійні стоншення стінок труб у певних межах, розрахунок робочого тиску здійснюють за формулою:

$$[p] = \frac{2[\sigma_{кц} \times (\delta - h)]}{D_n - 2(\delta - h)} \quad (7.11)$$

де h – глибина корозії стінки нафтопроводу, мм.

Приклади розрахунку допустимого робочого тиску для ділянок нафтопроводів, що мають корозійні враження приведені у додатку Е.

7.2 Розрахунок залишкового ресурсу сталевго нафтопроводу

Забезпечення надійної експлуатації та екологічної безпеки сталевих нафтопроводів – одне із головних пріоритетних проблемних питань, які визначають енергетичну та екологічну безпеку держави, яке тісно пов'язано із екологічними ризиками та залишковим ресурсом нафтопроводу.

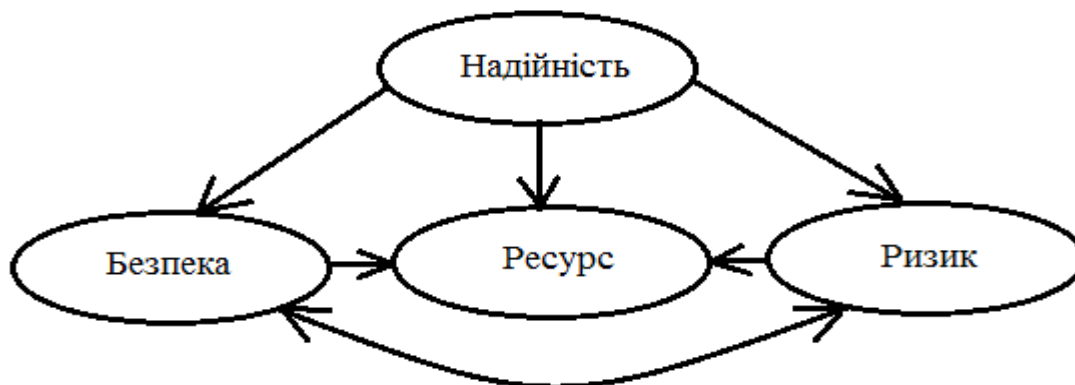


Рисунок – 7.3 Взаємозв'язок надійності та похідних технічних показників

До поняття надійності входить такі властивості об'єкта як його довговічність. На стадії експлуатації нафтопроводів доцільно використовувати поняття залишкового ресурсу або залишкового терміну служби, які є індивідуальними характеристиками технічних об'єктів.

Залишковий ресурс сталевго нафтопроводу – сумарне напрацювання об'єкта від моменту контролю його технічного стану, протягом якого прогнозується його

надійна експлуатація, або до переходу конструкції в граничний стан. Ресурс устанавлюється для умов сумісної дії силових факторів і агресивного середовища.

Термін служби сталевих трубопроводів залежить від зміни за часом їх несучої здатності. Несуча здатність сталевих трубопроводів визначається несучою здатністю сталеві труби. В нормально запроектованій конструкції на стадії руйнування напруження в сталевому трубопроводі досягає фізичної або умовної межі плинності.

До складу робіт з визначення залишкового ресурсу входить обстеження і оцінка технічного стану конструкції, перевірочні розрахунки міцності за напруженнями.

Дійсний напружено-деформований стан конструкції, що експлуатується, визначається тільки за результатами перевірних розрахунків. При перевірних розрахунках розрахункові схеми повинні відповідати дійсним конструктивним рішенням.

Визначення залишкового ресурсу конструкцій – це комплекс робіт, які починаються із оперативної функціональної діагностики, поточного розрахунку міцності і закінчуються розрахунками безпечної роботи конструкції від моменту її технічного діагностування, до переходу в граничний стан.

Визначення залишкового ресурсу нафтопроводу за фактором корозії сталі в тріщині ізоляційного покриття виконується шляхом врахування зменшення товщини стінки нафтопроводу, що вводиться в розрахунок.

Залишковий ресурс нафтопроводу доцільно визначити наступно. Із залежності 6.5 отримаємо тривалість до утворення першої виразки t , знаючи загальну тривалість експлуатації нафтопроводу t_e можна оцінити залишковий ресурс ділянки нафтопроводу.

$$t = \frac{0,08 \times h \times \pi \times D \times a^2}{K \times I} \quad (7.12)$$

$$\text{де } I = \frac{2\gamma(E_a - E_k)}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{k\pi a}{c}}{k(1 + \frac{\pi k L}{c})},$$

D – питома вага металу трубопроводу, г/см³;

$$T = t - t_g \quad (7.13)$$

де t – час до першого витоку нафти, років;

t_g – час знаходження трубопроводу в даних умовах, років

Крім того, маючи значення допустимого розміру ураженої ділянки нафтопроводу і знаючи швидкість корозійного процесу можна визначити залишковий ресурс нафтопроводу [287]

$$T = \frac{[h]}{i} - t_g \quad (7.14)$$

де $[h]$ – допустима глибина корозії ділянки нафтопроводу, мм

i – швидкість корозії на досліджуваній ділянці нафтопроводу, мм/рік, яка визначається залежністю:

$$i(x) = \frac{2(E_a - E_k)\gamma}{c} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\pi k a}{c} \cos \frac{\pi k x}{c}}{k(1 + \frac{\pi k L}{c})}$$

t_g – час знаходження трубопроводу в даних умовах, років.

Таким чином, застосування запропонованих екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії металів та осадковідкладень, а також запропонованої методики оцінювання залишкового ресурсу безпечної експлуатації нафтопроводів унеможливить забруднення довкілля нафтопродуктами, продуктами їх згоряння або вибуху внаслідок процесів внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів. На рисунку 7.4 наведено запропоноване за результатами узагальнення схематичне зображення впливу екологічно прийнятних інгібіторів корозії металів і осадковідкладень та запропонованої методики визначення залишкового ресурсу нафтопроводів на запобігання негативного впливу на довкілля наслідків аварійних витоків, згоряння або вибухів нафтопродуктів.

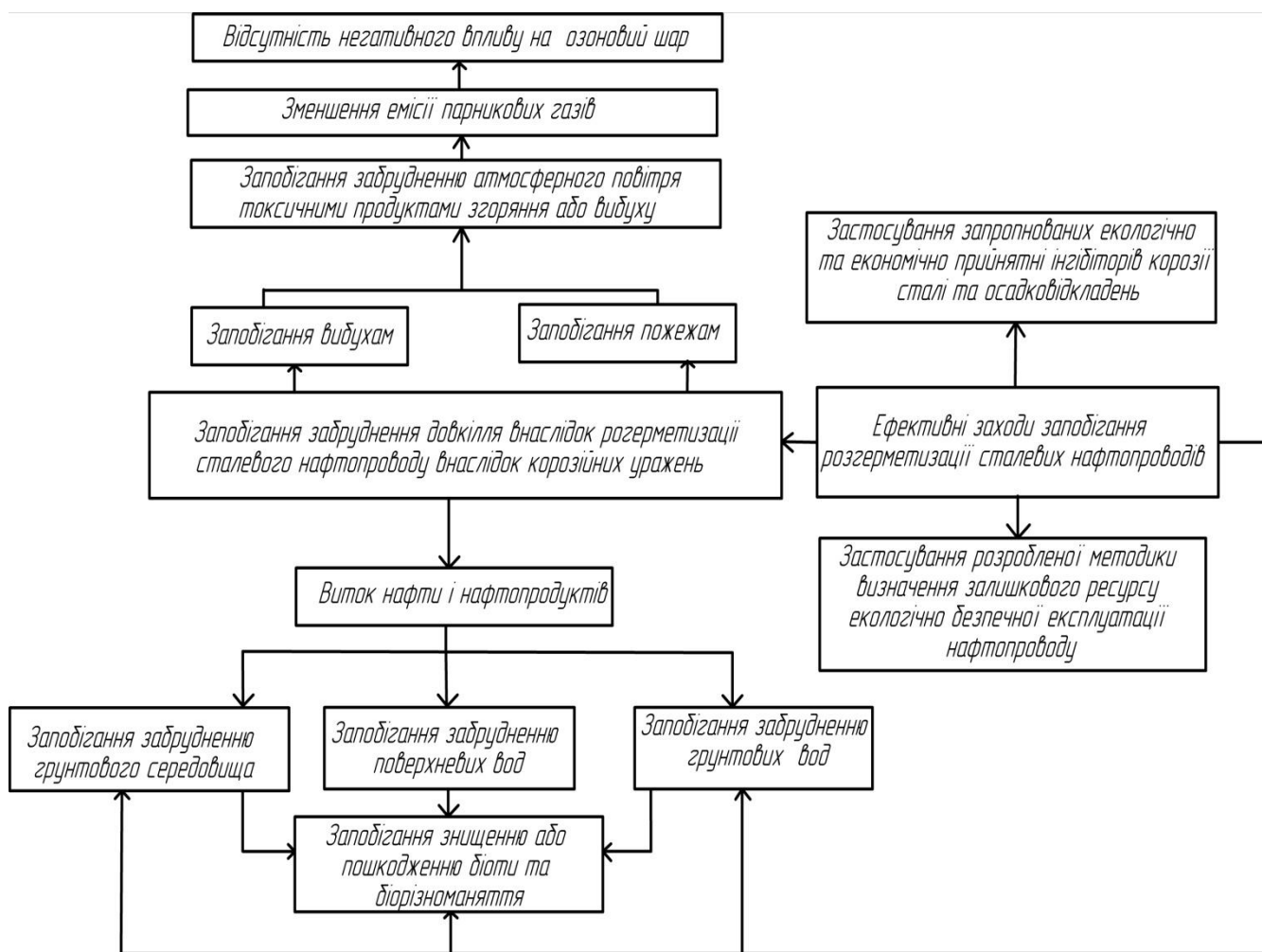


Рисунок 7.4 – Схематичне зображення впливу екологічно прийнятних інгібіторів корозії металів і осадковідкладень та запропонованої методики визначення залишкового ресурсу нафтопроводів на запобігання негативного впливу на довкілля наслідків аварійних витоків, згоряння або вибухів нафтопродуктів

7.3 Рекомендації та пропозиції щодо застосування заходів задля запобігання забрудненню довкілля внаслідок корозії металевих нафтопроводів

7.3.1 Оцінювання корозійного стану нафтопроводу

Для оцінювання технічного стану та виявлення можливих відхилень в роботі нафтопроводів від заданих параметрів здійснюються планові обстеження з метою оцінки ступеня надійності та безпеки експлуатації, встановлення ділянок першочергових ремонтних робіт, розробки інженерних заходів по попередженню

аварійності. Такі обстеження проводить експлуатуюча організація один раз на п'ять років.

Обстеження та оцінювання корозійного стану нафтопроводів включає в себе наступні етапи:

- вивчення технічної документації;
- обстеження трубопроводу;
- виконання електрометричних вимірів;
- аналіз та узагальнення даних, складання висновку;
- додержання правил технічної безпеки.

Вивчення технічної документації включає підбір проектної та виконавчої документації, даних експлуатуючих організацій, гідрогеолого-меліоративних експедицій, відомості про матеріали попередніх обстежень та про заходи стосовно захисту від корозії.

Із технічної документації вибирають дані про корозійні умови:

- тип ґрунтів, їх засоленість;
- хімічний склад транспортованої сировини;
- хімічний склад ґрунтових вод або питної витяжки з ґрунтів;
- рівень та динаміка ґрунтових вод;
- вологість ґрунтів;
- глибина промерзання ґрунтів;
- наявність та характеристика джерел блукаючих струмів.

Відомості про нафтопроводи включають:

- тип труб і завод-виробник, дата випуску;
- діаметр, товщина стінки, довжина труби;
- дата будівництва, довжина системи, глибина укладання, наявність підсіпки, наявність і тип запірної арматури;
- динаміка і місцезнаходження проривів;
- дата і обсяг виконаних ремонтів.

Відомості стосовно захисту від корозії включають:

- наявність та тип антикорозійних покриттів зовнішньої та внутрішньої поверхні, товщина покриттів, умов їхнього нанесення (на підприємстві чи при монтажі трубопроводу);
- тип антикорозійних покриттів стиків;
- наявність ізолюючих фланців;
- наявність, конструктивна характеристика електроперемичок, що шунтують запірно-регулюючу арматуру;
- наявність ізоляції нафтопроводу від залізобетонних елементів колодязів із запірно-регулюючою арматурою;
- тип катодних, станцій, протекторів, анодних заземлень та заземлювачів (електродів), тип катодних та анодних ліній (кабельні, повітряні, характеристика кабелів, контактних з'єднань, опор тощо);
- наявність електрохімічного захисту на суміжних комунікаціях (газопроводи, кабельні силові та зв'язку тощо).

На основі вивчення технічної документації на схему наносять всі дані про нафтопроводи та прилеглі комунікації із нанесенням технологічних та електричних перемичок, місцеположення свищів та проривів, існуючих засобів електрохімзахисту, а також дані про корозійні умови.

При обстеженні нафтопроводів з метою визначення їхнього корозійного стану вирішуються наступні завдання:

- визначення корозійної активності ґрунтів;
- визначення ділянок трубопроводів з інтенсивними корозійними процесами;
- визначення місць пошкоджень захисн их покриттів нафтопроводів;
- обстеження нафтопроводів у шурфах;
- визначення технічного стану засобів електрохімічного захисту (ЕХЗ).

Визначення корозійної активності ґрунтів

Корозійну активність ґрунтів для підземних нафтопроводів визначають за ГОСТ 9.602-89 «Сооружения подземные. Общие требования к защите».

Крок вимірів приймають рівним 50 м уздовж траси трубопроводу із згущенням від 10 м до 15 м на перетині природних і штучних перешкод.

Виявлення ділянок нафтопроводу з інтенсивними корозійними процесами:

Перед детальним обстеженням проводять рекогносцирування траси нафтопроводу, де визначають:

- уточнення фактичного місцезнаходження нафтопроводу порівняно з проектом;
- можливість проїзду вздовж траси та характер умов для проведення електрометричних робіт;
- наявність та місцезнаходження проривів по причині корозії;
- місця встановлення запірно-регулюючої арматури нафтопроводу, наявність електроперемичок;
- наявність суміжних комунікацій та засобів електрохімічного захисту на них;
- наявність природних та штучних перешкод (річки, струмки, заболочені ділянки, шляхи сполучень);
- наявність у районі нафтопроводу, що обстежується, електрифікованих залізниць та місцезнаходження тягових підстанцій.

Зйомка природного електричного поля (поля гальванокорозії) нафтопроводу з метою виявлення місце розвитку корозійних процесів виконується на трубопроводах при відключених засобах електрохімічного захисту.

Зйомка поля гальванокорозії нафтопроводу проводять за методом «природного електричного поля», а також, з метою прискорення робіт, способом «поперечного градієнта потенціалу».

Для проведення робіт способом «поперечного градієнта потенціалу» чітко визначають вісь нафтопроводу одночасно з проведенням вимірів або з попередньою розміткою точок вимірів по осі нафтопроводу. Точки вимірів закріплюють пікетажними стовпчиками або іншими видимими позначками. Визначають вісь нафтопроводу трасошукачами підземних комунікацій типу КТП-2, ИТ-5.

Сутністю способу «поперечного градієнта потенціалу» є вимірювання різниці потенціалів між двома точками поверхні землі, одна з яких знаходиться на осі підземного нафтопроводу, а інша віддалена по перпендикуляру до осі на певну відстань.

При проведенні робіт способом «поперечного градієнта потенціалу» вимірювальний прилад не підключається безпосередньо до труби. Зйомку різниці потенціалів проводять за допомогою мідносульфатних електродів, що не поляризуються, через які встановлюють контакт приладу з ґрунтом. Водночас один з електродів встановлюють виключно над віссю нафтопроводу, а інший – на відстані від 5 до 10 м перпендикулярно до осі трубопроводу.

За результатами вимірів поперечного градієнта потенціалу, визначають ділянки нафтопроводу з найбільш інтенсивними корозійними процесами, пов'язаними з місцями електрохімічних реакцій на поверхні сталевого нафтопроводу, що супроводжується протіканням корозійних струмів [288].

Визначення технічного стану засобів електрохімічного захисту

Оцінювання ефективності роботи катодного перетворювача (КП) визначається такими параметрами:

1. Відповідність показників струму та напруги показникам, встановленим при налагодженні КП. Вони не повинні відрізнятись більше ніж на 20%.
2. Відповідність електроопору на контактах підключення анодного та катодного кабеля.
3. Відповідність замірів електричних потенціалів у контрольних точках системи (колодязі, контрольно-вимірювальні пункти, запірна арматура) порівняно з виміряними при налагодженні.

При проведенні лабораторних та польових робіт по обстеженню корозійного стану підземних нафто – та трубопроводів, необхідно дотримуватися вимог норм безпеки, викладених у [289].

7.3.2 Отримання даних для оцінювання рівня корозійного ураження ділянки нафтопроводу

Розмір анодної ділянки a на конструкції трубопроводу в місцях пошкодженої ізоляції залежить від лінійного розміру ураженої ділянки a і приймається: 7 мм при ширині тріщини 5 мм, 10 мм при 8-9 мм і 15 мм при більшій ширині тріщини.

Довжина катодної ділянки залежить від відстані між тріщинами ізоляційного покриття, а, головним чином, від омичного опору. Відстань між анодами

(тріщинами) інтенсифікує роботу макрокорозійного елементу за рахунок збільшення катодної площі на один анод.

Електродний потенціал сталі визначається класичним способом, як електрорушійна сила (е.р.с.) між металом трубопроводу та півелементом (електродом порівняння). Електрорушійну силу розімкнутого ланцюга між двома електродами називають стаціонарним потенціалом. Виміри даних потенціалів виконують за допомогою вольтметрів із достатньо високим входним опором ($R_{вх} > 10^9 \text{ Ом}$). Використання вольтметрів з меншим входним опором допускається на ділянках сильного зволоження конструкцій.

Контакт провідника вимірювальної схеми із сталлю трубопровода, вивільненого від ізоляційного покриття, виконується в якомусь одному місці конструкції за допомогою електродів: різних затискачів, механічних присосок та ін.

В якості електроду порівняння використовується мідно-сульфатний електрод, який встановлюється на ізоляційну поверхню конструкції. Від'ємна клемма вольтметра приєднується до сталевих трубопровода, а позитивна – до мідно-сульфатного електроду порівняння (рис 7.4).

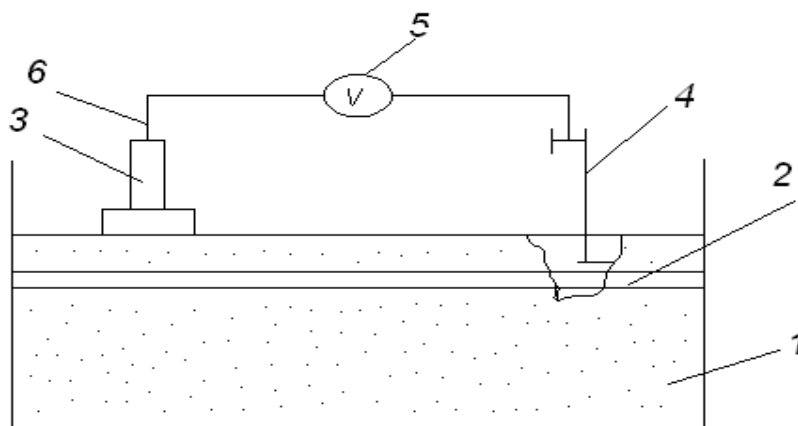


Рисунок –7.4 Схема замірів потенціалів «сталь-ізоляційне покриття»

1-ізолюваний сталевий трубопровід; 2-сталь; 3-електрод порівняння; 4-сталевий електрод-шпилька; 5-вольтметр; 6-з'єднувальний провід.

Інформацію про розподіл різниці потенціалів сталевих трубопроводу отримують переставляючи послідовно поздовж конструкції по ізоляційній поверхні із вибраним кроком мідно-сульфатний електрод порівняння.

Вважається, що найбільш інтенсивний процес корозії сталі (анооди) протікають в місцях, для яких характерні найбільш високі значення потенціалів на металі по відношенню до електроду порівняння.

Підготовка пристрою до роботи ведеться у такій послідовності. За добу до вимірювань посудини електродів порівняння заповнюються насиченим розчином мідного купоросу, а мідні їх стрижні з'єднуються електропровідником для вирівнювання потенціалів. Перед початком використання пристрою система остаточно заповнюється подачею під тиском (шприцом) розчину мідного купоросу через дренажні трубки.

Перед початком вимірювань позитивна клема вимірювального приладу (вольтметра) з'єднується з сталевим каркасом трубопроводу, а негативна – з виводами із електродів порівняння.

Після установки контактних днищ на точки замірів послідовно проводиться замірювання потенціалів, вмикаючи через перемикач то один, то інший електрод порівняння і переставляючи пристрій з точки на точку вздовж конструкції.

Довжину катодних ділянок визначають за зміною напрямку струму в конструкції. Для пошуку місць зміни напрямку струму гальванопари вмикають в роботу на даному пристрої спарені електроди порівняння, котрі мають електровзв'язок із балансним електронним приладом на ручці оператора. На нейтральній поверхні балки два сигнальні світоводи регулюються на однаковий сигнал. При послідовній перестановці спарених електродів вздовж конструкції за зміною світлового сигналу фіксується ділянка, де струм змінює свій напрямок вздовж конструкції. Це дає можливість зафіксувати довжину катодної ділянки (c) на конструкції. Прилад розроблено в ПолтНТУ.

Питома електропровідність відомих розчинів приймається за довідковою літературою, а для інших розчинів може бути визначена в лабораторних умовах за стандартними методиками. При періодичній дії розчинів виникає необхідність у визначенні питомого електричного опору ґрунту в місцях тріщин в натурних умовах.

Відомо, що на електричний опір ґрунту, а відповідно і на електропровідність, як обернену величину електричному опору, найбільший вплив має його вологість.

Корозійні втрати сталі в тріщині напряду залежать від електропровідних характеристик агресивного розчину (особливо на межі «анод-катод»).

Класичний розрахунок питомого електричного опору ґрунту ρ (Ом см) при використанні стандартних приладів М-416, МС-8, Ф-416 та 4-х контактних електродів.

Для розрахунків швидкості корозії за залежністю (5.58) необхідно розрахувати параметр L , який залежить від питомої електропровідності бетону γ , та питомої анодної поляризації металу трубопровода b_a , за умов перебування його в агресивному розчині, що заповнює тріщину.

При відомих характеристиках агресивних розчинів, з якими контактує метал арматури в тріщинах, для визначення питомої анодної поляризації можливо використати дані довідникової літератури з хімії та електрохімії.

Для конкретних умов, питому поляризацію металу можливо визначити, побудувавши в лабораторних умовах анодну поляризаційну криву металу в даному розчині.

Методики побудови поляризаційних кривих викладені в багатьох літературних джерелах, наприклад в [290].

При побудові поляризаційних кривих досліджуваний металевий зразок (метал арматури) занурюють в електроліт (агресивний розчин) і визначають величину стаціонарного потенціалу, потім включають в електричний ланцюг постійного струму i , збільшуючи величину додатного потенціалу, спостерігають за зміною струму в ланцюгові (потенціостатичний метод), або навпаки – збільшуючи величину струму, спостерігають за зміною потенціалу (гальваностатичний метод).

При побудові поляризаційної кривої за допомогою потенціостата в автоматичному режимі поляризують зразок зі швидкістю 6-7 В/год, вимірюючи величину струму через кожні 50-100мВ зміни потенціалу. Результати випробувань оформляють у виді графіків в координатах: по вісі абсцис – щільність струму в

мкА/см², по вісі ординат – потенціал в мВ. Тангенс кута нахилу дотичної до кривої, тобто $tg\alpha = \Delta V_a / \Delta i_a$, і визначає питому поляризацію металу в даному середовищі.

Питома поляризація металу визначається для щільності струму, при котрій спостерігається найбільше гальмування анодного процесу.

У [291] опубліковані відомості про створення банку даних корозійних поляризаційних кривих, які налічують 3 тис. кривих. Оговорені вимоги до бажаючих стати користувачем даного банку даних.

Висновки за розділом 7

1. Отримано залежності для визначення залишкового ресурсу сталевих нафтопроводів на ділянці з тріщиною в ізоляційному покритті за умов попадання агресивних електролітичних розчинів. Залежності включають параметри, які можуть бути отримані на основі безпосередніх замірів на конструкціях, що експлуатуються та за даними проектною документації.
2. Основним показником, що визначає залишковий ресурс, є вичерпання запасів за несучою здатністю, або придатністю до експлуатації. Відмовою конструкції за несучою здатністю вважається досягнення напруження сталі труби на ділянці в тріщині, межі плинності.
3. Розроблена методика, що дозволяє оцінити міцність конструкції на момент її обстеження, допустиме зменшення товщини стінки та допустимий тиск в трубопроводі з врахуванням зменшення товщини стінки внаслідок роботи макрогальванопари.
4. Розроблено методики отримання необхідних параметрів на конструкціях, що експлуатуються в умовах агресивних електролітичних середовищ для розрахунку залишкового ресурсу. Встановлення характеристик передбачається з використанням неруйнівних методів обстеження.

Результати, приведені у розділі 7, опубліковані у [1, 8, 9, 21 – 23, 37].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі, яка є завершеною кваліфікаційною самостійно виконаною науковою працею, наведено розв'язання актуальної наукової проблеми створення наукових основ запобігання забрудненню довкілля внаслідок процесів внутрішньої чи зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів шляхом застосування розроблених екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії та осадковідкладень, а також запропонованої методики оцінювання залишкового ресурсу екологічно безпечної експлуатації зазначених нафтопроводів. Основні результати досліджень наведено нижче.

2. За результатами аналізу сучасного стану науково-технічних досягнень з питань шкідливого впливу на довкілля внаслідок аварійних витоків, згоряння або вибухів нафтопродуктів виявлено, що одним із небезпечних чинників є зовнішні та внутрішні корозійні процеси з ризиками розгерметизації сталевих нафтопроводів і виникненням надзвичайних ситуацій. Наслідками зазначеного є значні екологічні збитки, пов'язані з втратою нафтопродуктів та суттєвими забрудненнями компонентів довкілля.

3. Висунуто ідею роботи, яка полягала у запобіганні забрудненню довкілля нафтопродуктами, продуктами їх згоряння або вибуху внаслідок процесів внутрішньої та зовнішньої корозії сталевих нафтопроводів шляхом застосування розроблених екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії та осадко відкладень, а також застосування науково обґрунтованої методики оцінювання залишкового ресурсу екологічно безпечної експлуатації зазначених об'єктів.

4. Запропоновано методологію та обґрунтовано методики проведення досліджень, які передбачали застосування як теоретичних так і експериментальних методів, зокрема методи дисперсійного та кореляційно-регресійного аналізу; індикаційні методи; метод математичного моделювання; гравіметричний метод; хімічні та фізико-хімічні та методи ЯМР спектроскопії тощо .

5. Розраховано ймовірність виникнення екологічної загрози внаслідок прояву корозійних процесів на сталевих нафтопроводах і визначено її значення, яке складає

одну аварію за 10 місяців. Проведено розрахунки можливого аварійного витoku нафти для трьох характерних розмірів дефектних уражень на лінійній частині магістрального нафтопроводу Глинсько-Розбишевське-Кременчук та визначено потенційні загрози довкіллю.

6. Виявлено вплив агресивних розчинів ґрунтового середовища на ділянки пошкоджень ізоляційних покриттів сталевих нафтопроводів, а також на протікання корозійних процесів, побудовано карти ґрунтів за показниками їх корозійної активності на прикладі Полтавської області. Встановлено, що за своїми властивостями ґрунти Полтавської області обумовлюють виникнення та розвиток корозійних процесів на зовнішніх поверхнях нафтопроводів, це значно підвищує ймовірності випадків забруднення довкілля внаслідок розгерметизації сталевих нафтопроводів.

7. За результатами теоретичних та експериментальних досліджень встановлено, що швидкість корозії нелегованої та нержавіючої сталі, міді, а також латуні підвищується із зростанням ступеня мінералізованості підтоварної води нафти, а швидкість корозії у мінералізованих водах та у сумішах мінералізованої води із нафтою зростає при підвищенні температури з 30° до 80°C у діапазоні від 3 до 6 разів. Також встановлено, що у разі присутності карбонових кислот у нафті швидкість корозії сталі Ст20 за 80°C зростає від 1,9 до 3,8 мм/рік.

8. Теоретично обґрунтовано хімічний склад та схеми безвідходних процесів синтезу екологічно прийнятних інгібіторів корозії металів АС-1 та АС-2 з умістом рослинної олії відповідно 932 г та 950 г, поліетиленполіамінів (відповідно діетилентриаміну 270 г та етилендіаміну 240г) та 500 см^3 октанолу, а також інгібіторів осадковідкладень з умістом диметилфосфінової кислоти, диметилсульфонатфосфіату натрію, нітрилооксиетилендиметилфосфонової кислоти, які переважають відомі за економічними показниками щонайменше у 1,2 рази.

9. Встановлено, що запропоновані інгібітори осадковідкладень порівняно із відомими інгібіторами за однакових концентрацій забезпечують досягнення значення стабілізаційного ефекту понад 90% у разі наявності в нафтопроводі

мінералізованих підтоварних вод нафти за температури до 95⁰С. Також встановлено, що запропоновані інгібітори корозії металів за своїм ефектом якістю не поступаються відомим, але переважають їх за економічними показниками щонайменше у 1,2 рази.

10. Змодельовано процес електрохімічної корозії сталевих труб у тріщинах ізоляційного покриття за впливу агресивних електролітичних розчинів та показано, що основну роль у протіканні корозійних процесів відіграє робота макрогальванічних пар «сталь нафтопроводу в тріщині – сталь нафтопроводу під ізоляційним покриттям». Струм даних гальванопар є показником для розрахунку залишкової товщини стінки у тріщинах задля запобігання аварійному витоку нафти і забруднення довкілля. Розраховано швидкість електрохімічної корозії модельної ділянки нафтопроводу в тріщинах ізоляційного покриття у разі впливу на них агресивних електролітичних розчинів.

11. Змодельовано процес електрохімічної корозії за умов кисневої деполяризації в умовах експлуатації нафтопроводу на основі рівняння дифузії кисню та побудовано номограму для визначення щільності струму при кисневій деполяризації та карту щільностей корозійного струму на ділянках нафтопроводів Полтавської області.

12. Змодельовані процеси покладено в основу методології визначення залишкового ресурсу екологічно безпечної експлуатації нафтопроводу, що дозволяє прогнозувати розвиток зовнішніх корозійних процесів сталевих нафтопроводів з часом та запобігати забрудненню довкілля.

13. Розроблено рекомендації та пропозиції щодо застосування запобіжних заходів задля унеможливлення забруднення довкілля внаслідок корозії сталевих нафтопроводів шляхом застосування розроблених екологічно та економічно прийнятних інгібіторів корозії та осадковідкладень, а також запропонованої методики оцінювання залишкового ресурсу їх експлуатації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Діяк І.В., Осінчук З.П., Савків Б.П., Газова галузь України. Становлення, досягнення, особистості. – К.: Світ успіху, 2009. – 320с.
2. Ждек А.Я., В.Я. Грудз Визначення залишкового ресурсу тривало експлуатованих нафтопроводів із врахуванням наявних корозійних дефектів та умов експлуатації. *Науковий вісник: ІФНТУНГ*. 2012. №2(32). С. 58 – 66.
3. Поляков С., Клименко А., Ниркова Л., Малькова О. Електрохімічний моніторинг магістральних трубопроводів на корозійно–небезпечних ділянках. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2008. Спец. вип. №7. Т.2. С. 761 – 766
4. Ю.Д. Петрина, М.М. Гоголь, Д.Ю. Петрина, В.М. Гоголь, П.Я. Сидор Аналіз корозійного руйнування внутрішніх поверхонь обладнання для зберігання нафти. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2014. № 3(52) С. 166–175.
5. Ефективні конструктивно-технологічні рішення об'єктів транспортування нафти і нафтопродуктів у складних інженерно-геологічних умовах. Монографія / В.О. Онищенко, Ю.Л. Винников, М.Л. Зоценко, С.Ф. Пічугін, М.О. Харченко, О.В. Степова, В.М. Савик, П.О. Молчанов, П.Ю. Винников, О.М. Ганошенко. Полтава: ФОП Пусан А.Ф. 2018. 258с.
6. Миронюк С.Г., Пронина И.А. Анализ аварийности промысловых нефтепроводов в регионе и оценка риска их эксплуатации. Тезисы докладов Международной конференции «*Новые технологии для очистки нефтезагрязненных вод, почв, переработки и утилизации нефтешламов*». М.: «Ноосфера». 2001. С. 290–292.
7. Хрутьба В.О., Вайганг Г.О., Стегній О.М. Аналіз екологічних небезпек під час експлуатації та ремонту магістральних нафтопроводів. *Екологічна безпека* № 2/2017 (24). – С.75–82.
8. Лисанов М.В., Савина А.В., Дегтярев Д.В., Самусева Е.А. Анализ российских и зарубежных данных по аварийности на объектах трубопроводного транспорта. *Научный журнал «Безопасность труда в промышленности»*. 2010, №7. М.: ЗАО НТЦ ПБ. С. 16–22.

9. Внутритрубная диагностика магистральных трубопроводов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www/intron.ru/ru/razrabotki/vnutritrubnaja-diagnostika/>
10. Грудз В.Я., Грудз Я.В., Костів В.В., Михалків В.Б, Тимків Д.Ф., Тараєвський О.С. Технічна діагностика трубопровідних систем. Івано-Франківськ, 2012. – 512 с.
11. Иванцов О.М, Мазур И.И. Безопасность трубопроводных систем. М.: Елина, 2004. 1104с.
12. Технічна енциклопедія TechTrend. Внутрішньотрубна діагностика. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://techtrend.com.ua/index.php?newsid=410>
13. Бабаджанова О.Ф., Павлюк Ю.Е., Сукач Ю.Г. Пожежонебезпечні аварійні виливи нафти з лінійної частини магістрального нафтопроводу. *Пожежна безпека: Зб. наук. праць*. Львів, 2010. №16. С.84-91.
14. Побережний Л.Я., Яворський А.В., Цих В.С., Станецький А.І., Грицанчук А.В. Підвищення рівня екологічної безпеки трубопровідних мереж нафтогазового комплексу України. *Науково-технічний журнал «Техногенно-екологічна безпека»*. 2017. № 1. С.24 – 31
15. Мандрик О.М. Аналіз причин аварійних ситуацій та руйнувань магістральних газопроводів. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2015. Вип. 25.1. С.157–162
16. D. Van den Brand, R. Kenter Gas pipeline incidents. *8th Report of the European Gas Pipeline Incident Data Group*. Groningen : EGIG, 2011. 43 p.
17. Вовк О.О., Зайченко С.В., Чвертко Є.П., Шевченко М.В. Аналіз аварій на магістральних трубопроводах за період 2005 – 2015 рр. *Енергетика: економіка, технології, екологія*. 2017. № 4. С.113 – 118
18. Дадонов Ю.А., Лисанов М.В., Лисин Ю.В., Печеркин А.С. Методическое руководство по оценке степени риска аварий на магистральных нефтепроводах: Серия 27. Выпуск 1. Колл. Авт. 2-е изд., испр. М.: Государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России», 2002
19. Environmental problems of non-conventional gas exploration and production in the regions of Ukraine. / Monograph. Group of authors. Association agreement: driving

integrational changes Accent Graphics Communication. Chicago. Illinois. USA. 2019. P. 60 –71.

20. Modernization and engineering development of resource-saving technologies in mineral mining and processing. Multi-authored monograph. Petroșani, Romania: Universitas Publishing, 2019. 424 p.

21. Цікерман Л. Я., Красноярський В. В. Протикорозійні покриття для підземних трубопроводів. Гостоптехіздат. 1962. 134 с.

22. Масштабные прорывы: топ-5 крупнейших разливов нефти на нефтепроводах [Электронный ресурс] Режим доступа до ресурсу: <https://www.rbc.ru/business/10/04/2018/5accc1a09a79475b6da9027d>

23. [Электронный ресурс]: Режим доступа до ресурсу: <https://www.rbc.ru/economics/10/04/2012/5703f5c09a7947ac81a66c05>

24. Алферов В.Н., Будузуляк Б.К., Казаченко А.Н. Структурное состояние труб и металлоконструкций объектов нефтегазовой промышленности. *Газовая промышленность*. 2001. №7. С. 37 – 40.

25. Иванцов О.М., Богатов Н.А. Трубы нового поколения. *Газовая промышленность*. 2002. №1. С. 15 – 20.

26. СНиП 2.05.06-85. Магистральные трубопроводы/Госстрой СССР.-М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1988.– 52 с.

27. ВБН В.2.3.-00013741-09:2009 «Магістральні трубопроводи. Будівництво. Лінійна частина. Очищення порожнини та випробування». К.. 2009.

28. Магистральные трубопроводы / В.П. Нагорный, В.М. Глоба: под редакцией В.П. Нагорного; НАН Украины, Институт геофизики им. С.И. Субботина. Киев, 2012. С. 310

29. Макаренко В.Д., Чернов В.Ю., Крижанівський ЄД., Прохоров М.М. Аналіз і оцінювання працездатності та тріщиностійкості зварних трубопроводів. *Нафтова і газова промисловість*. 2003. №4. С. 47 – 50.

30. Банахевич Ю.В., Вільчанський В.В. Аналіз причин відмов і зупинок газопроводів в ГТС УМГ «Львівтрансгаз». *Інформаційний огляд ДК «Укртрансгаз»*. 2007. № 5 (47). С. 7 – 9.

31. Карпаш О.М., Зінчак Я.М. Технічна діагностика – складова частина забезпечення належного рівня безпеки та безаварійності у нафтогазовій промисловості. Матеріали 6-тої Національної науково-технічної конференції і виставки «*Неруйнівний контроль і технічна діагностика*». Київ, (9-12 червня 2009 р.). Матеріали конференції. Київ: УТНКТД 2009. С. 33–38.
32. Карпаш О.М., Зінчак Я.М., Карпаш М.О. Технологія та засоби неруйнівного контролю і технічної діагностики нафтогазового обладнання промисловості. *Нафтова і газова промисловість*. 2007. № 6. С 8–11.
33. Методика оцінки технічного стану труб газопроводу з тривалим строком експлуатації та його залишкового ресурсу (друга редакція) ДК «Укртрансгаз». ДК «Укртрансгаз». Київ. 2002. 72 с. 20.
34. Гирепко В.С., Рабкина М.Д., Дядин В.П. и др. Некоторые результаты технической диагностики сосудов и трубопроводов в нефтехимической промышленности. *Технич. диагностика и неразруш. контроль*. 1998 г. № 3 С. 17 – 24.
35. Ориняк І.В., Розгонюк В.В., Тороп В.М., Білик О.Ф. Ресурс, довговічність і надійність трубопроводів. Огляд сучасних підходів і проблеми нормативного забезпечення в Україні. *Нафтова і газова промисловість*. 2003. № 4. С. 54 – 57.
36. Олійник І., Кичма А.О., Данило Я.Я. Сучасні підходи забезпечення ефективної роботи газотранспортної системи тривалої експлуатації. *9-й Міжнародний симпозиум українських інженерів-механіків у Львові*. (20-22 травня 2009 р.). Львів. С 221 – 223.
37. Білобран Б.С., Піпапак Л.С. Розрахунково-експериментальний метод оцінки напруженого стану магістрального нафтопроводу при ремонті в траншеї. Матеріали наук.-техн. конф. «*Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики промислового обладнання*». (Івано-Франківськ). 2002. С. 126 – 128.
38. Грудз В.Я., Тимків Д.Ф., Михалків В.Б., Косив В.В. Обслуговування і ремонт газопроводів. Івано-Франківськ: Лілея. НВ. 2009. 711 с. 26.

39. Банахевич Ю.В., Андрейків О.С, Кіт М.Б. Визначення залишкового ресурсу нафтопроводу з тріщиною поблизу зварного шва. *Машинознавство*. 2007. № 8. С. 8 – 12.
40. Подстригач Я.С., Осадчук В.А. Исследование напряженного состояния цилиндрических оболочек обусловленного заданным тензором несовместных деформаций и его приложения к определению сварочных напряжений. *Физ. – хим. механика материалов*. . №2. 1968. С. 218 – 224.
41. Писаренко Г.С., Лебедев А.А. Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии. К.:І Наукова думка. 1976. 415 с.
42. Махненко В.И., Касаткин К.А., Великоиваненко В.М. Шекера Расчетное исследование остаточных сварочных напряжений в зоне кольцевых сварных стыков трубопроводов Ду300 КМЩ ЧАЭС-3. Труды 5-й Междунар. конф. «*Материаловедческие проблемы проектирования, изготовления и эксплуатации оборудования АЭС*». СПб. 1998. Т. 2.С. 53-66.
43. Розгонюк В.В., Шлапак Л.С., Коваль В.М. Про створення централізованої системи технічного нагляду і діагностування лінійної частини магістральних газопроводів України. *Нафтова і газова промисловість*. № 5. 1998. С 38 – 41.
44. Фомичев С.К., Осламовский О.А., Великоиваненко Е.А. Экспериментально – расчетный метод определения остаточных напряжений в зоне кольцевых швов оболочечных конструкций. *Автоматическая сварка*. № 5. 1998. С. 14 – 18.
45. Шаблій О.М., Цимбалюк Л.І. Розподіл залишкових напружень у пластині з прямолінійним швом. *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. № 4. 2000. С. 91 – 94.
46. Буржанов А.А., Коструба С.В., Филлипов Г.А., Чсвская О.Н. Влияние металлургических факторов на водородную деградацию сталей для газопроводных труб. Труды V Междунар. материалов: конф. «*Водородная экономика и водородная обработка*.» (Донецк, 21-25 мая 2007 г.). 2007. С. 748 – 752.
47. Крижанівський Є.І. Деградація матеріалів нафтогазових об'єктів довготривалої експлуатації та шляхи забезпечення їх працездатності. *Розробка родовищ*. 2014. С. 241–253.

48. Загорчимски Г. Проникновение электролитического водорода в железо и стали и его влияние на механические свойства металлов. *Защита металлов*. 1983. № 5. С. 733 – 739.
49. Іваницький Я. Оцінка втомного руйнування матеріалів за двовісною навантаження. *Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій*/ Під. ред. В.В. Панасюка. Львів: Фіз.-мех. Нац.н. им. Г.В.Карпенка АН України, 2004. С 641 – 646.
50. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н., Зима Ю.В., Вольдемаров А.В. Кинетика и механизм роста коррозионно-усталостных трещин в сталях ферритно-перлитного класса. *Физ.-хим. механика материалов*. 1983. № 1. С. 29 – 39.
51. Кир'ян В.І., Осадчук В.А., Николишин М.М. Механіка руйнування зварних з'єднань металоконструкцій. Львів: Сподом, 2007. 320 с.
52. Корозійне розтріскування / Провідний галузевий документ з управління транскристалітним КРН. Рекомендовані методики, II видання. СЕРА Канадська асоціація енергетичних трубопроводів. (м. Калгарі, грудень 2007 р.) Канада. 130 с.
53. Перун Й.В. Магистральные трубопроводы в горных условия. М.: Недра, 1987. – 175 с.
54. Чернов В.Ю., Макаренко В.Д., Крижанівський Є.І. Про причини корозійних руйнувань промислових трубопроводів. *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. 2002. № 6. С 93 – 95.
55. Рибаків А.О., Семенов С.Є., Гончаренко Л.В. Оцінка стану та проявів деформаційного старіння металу газопроводів при використанні сталі контрольованої прокатки. Збірник праць під керівництвом Б.Є. Патона «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкції, споруд та машин». Київ. 2006. С. 324 – 327.
56. Грудз В.Я., Попадюк І.Й., Мартинюк О.Т. Вплив антикорозійного покриття внутрішньої поверхні на міцність трубопроводу. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. Івано Франківськ. 2004. № 2 (11). С. 25 – 27.

57. Середницький Я.А., Банахевич Ю.В., Драгілев А.В. Сучасна протикорозійна ізоляція в трубопроводному транспорті. Львів-Київ: ТЗОВ «Сплайн», 2004. Ч. 2. 276 с.
58. Середницький Я.А., Банахевич Ю.В., Драгілев А.В. Сучасна протикорозійна ізоляція в трубопроводному транспорті. Драгілев. Львів-Київ: ТЗОВ «Сплайн». 2005. Ч. 3. 286 с.
59. Середняцкий Я.А., Банахевич Ю.В., Драгилев А.В. Противокоррозионная изоляция магистральных газонефтепроводов. Справочник. Львов-Киев: ООО «Сплайн», 2008. 495 с.
60. Банахевич Ю.В., Зубик Й.Л., Кичма А.О., Винник О.Й., Слободян Б.В., Марченко О.І. Обстеження антикорозійного покриття та електрохімічного захисту магістральних газопроводів. Матеріали 3-го науково-практичного семінару «Протикорозійний захист трубопроводів і споруд та методи контролю «НТСС-99» (Львів). 1999. В 36. С. 63 – 65.
61. Аненков Н.П., Анучкин М.П. Оценка прочности магистральных трубопроводов методами линейной механики разрушения. Труды ВНИИСТ, 1974. Вып. 30. С. 120 – 124.
62. Говдяк Р.М. Оцінка статичної та циклічної довговічності магістральних трубопроводів на стадії проектування. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2004. №2(11). С. 101 – 104.
63. Кичма А.О. Оцінка дефектів металу труб за результатами внутрішньотрубної дефектоскопії трубопроводів. *Вісник НУ «Львівська політехніка» «Динаміка, міцність та проектування машин і 140 приладів»*, Львів. 2001. №434. С 58 – 61.
64. Андрейків О.Є., Банахевич Ю.В., Кіт М.Б. Циклічна міцність тонкостінних елементів конструкцій з тріщинами. *Доповіді НАН України*. 2009. № 7. С 56 – 62.
65. Похмурський В.І., Мелехов Р.К., Круцан Г.М., Здановський В.Г. Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій. К.: Наукова думка, 1995. 260 с.
66. Крижанівський Є.І., Тараєвський С.Й., Тараєвський О.С. Вплив тривалої експлуатації магістральних газопроводів на їх корозійно-втомні властивості.

Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів, «Фізико-хімічна механіка матеріалів». Львів, 2010. № 8 т. 2. С 655 – 660.

67. Крижанівський Є.І., Побережний Л.Я. Низькочастотна корозійна втома сталі морських трубопроводів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* Спец, випуск № 3.

Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. т. 2. С. 794 – 797

68. Бліхарський З. Я. Реконструкція та підсилення будівель і споруд. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2008. 107 с.

69. ГОСТ 9.015-74. Единая система защиты от коррозии и старения подземные сооружения. Общие технические требования. 1987. 144с.

70. Копей Б.В., Кузьмін О.О., Венгринюк Т.П. Аналіз поривів промислових трубопроводів в експлуатаційних умовах. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ.* 2015. № 2(55)С. 103 – 110

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

72. Дорошенко Ю.І. Захист внутрішньої поверхні нафтопроводів від корозії шляхом визначення оптимальної швидкості перекачування нафти і нафтопродуктів магістральними трубопроводами. *Науковий вісник ІФНТУНГ.* 2014. № 1(36) С.140–148

73. Андрейків О.Є., Никифорчин Г.М., Штойко І.П., Лисик А.Р. Оцінка залишкового ресурсу труби нафтопроводу зі зовнішньою поверхневою корозійно-механічною тріщиною за ламінарного потоку нафти і багаторазових гідроударів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* 2017. Т. 53. № 2. С. 80–88.

74. Андрейків О.Є., О.В. Гембара Вплив ґрунтової корозії і транспортованих продуктів на довговічність зварних з'єднань нафтогазопроводів *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* 2013. №2. *Physicochemical Mechanics of Materials.* С. 52–58.

75. Андрейків О.Є., Кушнір Р.М., Цирульник О.Т. Визначення залишкового ресурсу труби нафтопроводу з урахуванням наявних дефектів у її стінці і реальних умов експлуатації. *Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та*

машин / Під заг. Ред. Б.Є. Патона. Київ: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України. 2006. С. 328–331.

76. Осадчук В.А., Андрейків О.Є., Банахевич Ю.В., Драгілев А.В., Кичма Залишкова міцність та довговічність ділянок нафтогазопроводів з дефектами. Монографія. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2014. 264с.

77. Андрейків О.Є., Іваницький Я.Л., Терлецька З.О., Кіт М.Б. Оцінка довговічності труби нафтогону з поверхневою тріщиною під двовісним блочним навантаженням. *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. 2004. № 3. С. 103 – 108.

78. Побережний Л.Я., Яворський А.В., Цих В.С., Станецький А.І., Грицанчук А.В. Підвищення рівня екологічної безпеки трубопровідних мереж нафтогазового комплексу України. *Науково-технічний журнал «Техногенно-екологічна безпека»*. 2017. № 1. С.24–31

79. Грабовський Р.С. Оцінка міцності нафтопроводу з корозійно-механічними дефектами. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2010 №3(36). С. 38–42

80. Беккер М.В. Обеспечение надёжной работы нафтотранспортной системы ДК «Укратранснефть»: *сборник докладов научно-практического семинара* (Київ, 17–18 апреля 2007 г.). К.: Институт электросварки им. Е. О. Патона. 2007. С. 3–5.

81. Белоусова Н.А., Донченко М.И., Редько Р.М., Герасименко Ю.С. Экологически безопасные способы защиты стали от коррозии в воде. 1. Влияние минерализации воды на коррозию малоуглеродистой стали. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2010. № 4. С. 33–37,

82. Дуравкін І.П. Прогнозування понад паркового залишкового ресурсу головних паропроводів ТЕС: автореф. дис. канд. техн. наук: 01.02.04.НТУУ «КПІ». К., 2009. 20 с.

83. Цільова комплексна програма НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд і машин”. Зб. наук. статей. Київ: Ін-т електрозварювання ім Є. О. Патона НАН України. 2006. 589 с.

84. Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М. Особливості корозійно-водневої деградації сталей нафтогазопроводів і резервуарів зберігання нафти. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2011. Т. 47. № 2. С. 11–20.
85. Крижанівський Є.І., Грабовський Р.С., Федорович І.Я., Барна Р.А. Оцінювання кінетики руйнування елементів експлуатованого газопроводу. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2015. Т. 51, № 1. С. 13–19.
86. Карпаш М.О., Кісіль І.С., Карпаш О.М., Молодецький І.А. Застосування комплексного підходу до визначення фізико-механічних характеристик нафтогазового обладнання. *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*. – 2006. № 2. С. 49–52
87. Карпаш О.М., Зінчак Я.М., Криничний П.Я. Методи і засоби оцінки технічного стану бурового та нафтогазового обладнання тривалої експлуатації. *Наука та інновації*. 2005. Т. 1. № 5. С. 132–149
88. Карпаш О.М., Доценко Є.Р., Карпаш М.О., Василик А.В. Питомий електричний опір як інформативний параметр визначення фактичних фізико-механічних характеристик матеріалів металоконструкцій довготривалої експлуатації. *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*. 2009. № 1. С. 36-41
89. Орынжак И.В., Шлапак Л.С. Оценка предельного давления трубы с вмятиной. *Проблемы прочности*. 2001. № 5. С. 101 – 110.
90. Побережний Л.Я. Закономірності корозійно-механічної деградації трубопроводів у складних умовах експлуатації: автореф. на здобуття наук. ступ. докт. техн. наук. Івано-Франківськ: Івано-Франківський націон. ун-т нафти і газу. 2008. 34 с.
91. Скальський В.Р., Почапський Є.П., Клим Б.П., Сімакович О.Г., Толопко Я.Д., Великий П.П., Долішній П.М. Діагностична система бездротової передачі сигналів акустичної емісії для моніторингу об'єктів нафтогазового комплексу. *Наука та інновації*. 2016. Т. 12. № 1. С. 15 – 25
92. Скальський В.Р., Рудавський Д.В., Дубицький О.С. Розрахунок залишкового ресурсу ресорного листа з наявною поверхневою усадкою. *Проблемы прочности*. 2013. № 1. С. 33–42.

93. Похмурський В.І., Копилець В.І., Корній С.А. Моделювання корозійно-електрохімічного процесу на межі метал–електроліт. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2013. Т. 49, № 1. С. 56 – 59.
94. Сиротюк А.М., Дмитрах І.М. Методи оцінювання руйнування та міцності трубопровідних сталей та конструкцій за дії робочих середовищ. Ч. II. Вплив водневовмісних середовищ. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2014. Т. 50, № 4. С. 7–17.
95. Дмитрах І.М., Сиротюк А.М., Білий О.Л., Барна Р.А., Лутицький О.Л. Експертна система для моніторингу технічного стану та оцінки ризику руйнування наземних ділянок тривало експлуатованих газопроводів. *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*. 2016. № 4. С. 27 – 33.
96. Бліхарський З. Я. Реконструкція та підсилення будівель і споруд. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2008. 107 с.
97. Іваницький Я.Л. Оцінка несучої здатності елементів конструкцій з тріщинами в умовах складного напруженого стану. *Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів і конструкцій*. Львів: Каменяр. 2002. Вип. 4. С. 83 – 88.
98. Юзевич Л. Математичномоделювання якості підземних трубопроводів в умовах корозійної втоми. *Вимірювальна техніка та метрологія: міжвідомчий науково-технічний збірник*. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2016. Випуск 77. С. 136–142.
99. Пічугін С.Ф., Зима О.Є., Винников П.Ю. Надійність лінійної частини підземних магістральних трубопроводів. *Зб. наук. праць (галузеве машинобудування, будівництво)*. ПолтНТУ ім. Ю. Кондратюка. Вип. 1(43). Полтава:ПНТУ. 2015. С.17 – 29.
100. Пічугін С.Ф., Пашинський В.А., Зима О.Є., Винников П.Ю., Біла Ж.Ю. Надійність лінійних частин магістральних трубопроводів: монографія. Полтава:ПП «Астрая», 2018. 439с.
101. Гумеров А.Г., Суслов А., Ирмяков Р.З. Вопросы нормирования надежности объектов магистральных трубопроводов. М.: ВПИИОЭНГ, 1985. 56с.

102. Гумеров К. М., Гумеров А.Г., Гумеров Р.С. и др. Оценка технического состояния элементов магистральных нефтепроводов. *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*. Вып. № 56. Уфа.: ИПТЭРД996. С.10 – 22.
103. Дерцакян А.К., Васильев Н.П. Строительство трубопроводов на болотах и многолет-немерзлых грунтах. М.: Недра, 1978. 165 с.
104. Кушнир С.Я., Горковенко А.И., Иванов И.А. О взаимодействии трубопровода с пучинистым грунтом: Материалы региональной научно-технической конференции «Природные и техногенные системы в нефтегазовой отрасли». Тюмень: ТГУ. 1988. С. 34–36.
105. Черняев К.В., Васин Е.С. Черняев В.Д., Ясин Э.М., Никишина Е.В. Система безопасной эксплуатации и продления срока службы магистральных нефтепроводов: исходные предпосылки и перспективы создания. *Надежность системы магистральных нефтепроводов. Нефтяное хозяйство*. 1984. №9. С.44–48
106. Чирков В.П. Нагрузки и воздействия, влияющие, на надежность трубопроводных конструкций. Конструктив, надежность газопроводов. ВНИИ природ, газов и газ. Технол. (ВНИИ-ГАЗ). М., 1992. С. 10–22.
107. Шапиро В.Д., Рождественский В.В. Надежность конструкций магистральных трубопроводов и ее народнохозяйственная эффективность. М.: Информнефтегазстрой, 1983. 97 с.
108. Choi J. B., Goo B.K., Kima J.C. [et al.] Development of limit load solutions for corroded gas pipelines. *Int. J. Pressure Vessel and Piping*. 2003. Vol. 80. № 2. P. 121–128
109. Ma B, Shuai J, Liu DX, Xu K. Assessment on failure pressure of high strength pipeline with corrosion defects. *J Eng Fail Anal*. 2013. 32(1): P.209–219
110. He DS, Guo J, Zhang P Assessment method for remaining strength of corroded pipeline and its application. *J Acta Petrolei Sinica* 28(6). 2007. P. 125–128
111. Wang X, Zhao DF Safety assessment of oil gas pipelines corrosion based on ASME B31G standard. *J Indus Saf Environ Prot* 39(1). 2013. P.57–59
112. Lohade DM, Chopade PB. Real Time Metal Inspection for Surface and Dimensional Defect Detection Using Image Processing Techniques. Paper presented at: EEECOS-2016

- 3rd International Conference on Electrical, Electronics, Engineering Trends, Communication, Optimization and Sciences. 2016 June. P. 873–877
113. Medeiros FN, Ramalho GL, Bento MP, Medeiros LC. On the evaluation of texture and color features for nondestructive corrosion detection. *EURASIP Journal on Advances in Signal Processing*. 2010 Dec 1. P. 81–73
114. Makarenko VD, Kovensky IV, Prokhorov N.N. Corrosion resistance of welded metal structures of oil and gas facilities. Nedra, Moscow.2000.
115. Bolotin V.V. Forecasting the resource of machines and structures. In: *Mechanical engineering*. Moscow.1984.
116. Kolawole1 F.O., Kolawole S.K., Agunsoye J.O., Adebisi J.A., Bello S.A., Hassan S.B. Mitigation of Corrosion Problems in API 5L Steel Pipeline. A Review *J. Mater. Environ. Sci*. 2018. Volume 9. Issue 8, P. 2397–2410
117. Markov Chain Model for Predicting Pitting Corrosion Damage in Offshore Pipeline.2014. Vol. 7 (2). P. 208–216.
118. Anjinsen K. A. Reviw of free spnning pipelines Определение размеров неопирающихся участков трубопроводов. *Рзос. 5th Int Offshore and Polar eng. Conf, The Hague* (June 11–16, 1995). Vol. 2. Golden (Colo). P. 540–547
119. Beckmann Marwin M., Hale James R., Lamison Craig W. Spanning can be prevented, corrected in deeper water. *Oil and Cas. J*. 1991. 89. №51. P. 84–89
120. Kifner S.F. Vieth P.H. New method corrects criterion for ewaluating corroded pipe. *Oil and Cas J*. 1990r. Vol 88. №32. P.56–59
121. Карпаш О.М., Зінчак Я.М., Карпаш М.О. Технологія та засоби неруйнівного контролю і технічної діагностики нафтогазового обладнання промисловості. *Нафтова і газова промисловість*. 2007. № 6. С 8–11.
122. ДСТУ 4219-2003. Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії. Київ: Держспоживстандарт України, 2003. 68 с.
123. Магістральні нафтопроводи. Нафтоперекачувальні станції, морські термінали. Технічний огляд, експертне обстеження технологічного обладнання і трубопроводів. Методи і мето- дики: СОУ 60.3-31570412-027:2007. [Чинний від 2007-09-28]. К.: ВАТ «Укртранснафта», 2007. 219 с.

124. Магістральні нафтопроводи. Нафтоперекачувальні станції, морські термінали. Продовження терміну експлуатування технологічного обладнання і трубопроводів за результатами технічного огляду, експертного обстеження. Правила та порядок: СОУ 60.3-31570412- 028:2007. [Чинний від 2007–09–28]. К. : ВАТ «Укртранснафта», 2007. 32 с.
125. Тараєвський О.С. Деякі аспекти технічного стану магістральних трубопроводів із урахуванням їх тривалої експлуатації. *Нафтогазова галузь України*. 2014. № 2 С. 43–46
126. Галлямов А.К., Черняев К.В., Шаммазов А.М. Обеспечение надежности функционирования системы нефтепроводов на основе технической диагностики. Уфа: Изд-во УГНТУ. 1997. 583 с.
127. Малюшин Н.А., Мороз А.А., Рацен С.С. Методы повышения надежности магистральных трубопроводов Западно-Сибирского региона. *Строительный вестник*. 1998. № 2. С.11–13
128. Ключев В.В., Соснин Ф.Р., Филинов В.Н. и др. Неразрушающий контроль и диагностика: Справочник / Под ред. В.В. Ключева. М.: Машиностроение. 1995. 448 с.
129. Инструкция по диагностированию технического состояния подземных стальных газопроводов: РД 12-411-01. Москва. 2002. 148с.
130. Горохов Е.В., Корольов В.П. Диагностика и оценка остаточного ресурса строительных металлоконструкций в коррозионных условиях. *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*. 1998. №3. С.57–59.
131. Побережний Л.Я., Станецький А.І., Пиріг Т.Ю., Мельник О.Д. Методика визначення областей підвищеної корозійної активності вздовж трас пролягання магістральних газонафтопроводів. *Розвідка та розробка газових та нафтових родовищ*. 2010. 4(37). С. 118–123.
132. Методика оцінки технічного стану труб газопроводу з тривалим строком експлуатації та його залишкового ресурсу (друга редакція) ДК «Укртрансгаз». ДК «Укртрансгаз», Київ, 2002. 72 с.
133. ВБН В.3.1-320.20077720.04-2002. Технічний нагляд за спорудженням та експлуатацією об'єктів магістрального нафтопроводу.

134. Крижанівський Є.І. Деградація матеріалів нафтогазових об'єктів довготривалої експлуатації та шляхи забезпечення їх працездатності. *Розробка родовищ*. 2014. С. 241–253.
135. Tollefson J. Methane leaks erode green credentials of natural gas. *Nature*. 493 p.
136. ДСТУ-НБВ. 2.3-21:2008 Настанова визначення залишкової міцності магістральних трубопроводів з дефектами. 2008.
137. Francois Raoul Mesures in situ du potential d'électrode des armatures du beton par un system bi-electrode . *Ann. Inst. Techn. Batim. Et trav. Publics*. 1991. №4. С.1– 11.
138. Оценка технического состояния конструкций зданий и сооружений. К.:НМЦ. Держнагляд охорони праці України, 1998. 232с.
139. Лобанов Л.М., Пивторак В.А., Киянець И.В., Олейник Е.М. Методика, технология и аппаратура широкографического неразрушающего контроля материалов и элементов конструкций. *Технич. діагностика и неразруш. контроль*. 2004. №3. С. 29–33.
140. Івасів В.М., Дейнега Р.О., Михайлюк В.В. Оцінка залишкового ресурсу труби магістрального нафтопроводу з корозійними дефектами. Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів. «Актуальні задачі сучасних технологій». (Тернопіль 17–18 листопада 2016). С. 46–49.
141. Кіт М. Вплив зварних швів на залишкову довговічність нафтопроводу. *Вісник Львів. Ун-ту visnyk Lviv univ*. Серія мех.-мат. 2010. Вип. 73. С.7–15
142. Грабовський Р.С. Прогнозування безпечної експлуатації магістральних нафтопроводів із врахуванням зміни параметрів експлуатаційних дефектів. *Науковий вісник ІФНТУНГ*. 2011. № 1(27). С.79–86
143. ВБН В.2.3-00018201.04-2000. Розрахунки на міцність діючих магістральних трубопроводів з дефектами. К.: Держнафтогазпром України, 2000. 57 с. (Відомчі будівельні норми України).
144. Structural Integrity Assessment Procedures for European Industry (Final Procedure, 1999. Brite-Euram Project No BE95-1426). Rotherham: British Steel. 1999
145. Демидов П.Н., Жовдак В.А., Кипоренко А.С., Локошко В.В., Полищук С.М., Трубаев А.И. Применение информационных технологий для прогнозирования

остаточного ресурса трубопроводов АЭС. *Динамика и прочность*. НТУ ХП. С. 65 – 74.

146. Гареев А.Г., Латыпова Г.И. Прогнозирование остаточного ресурса нефтегазового оборудования, эксплуатирующегося в условиях циклического нагружения. *Нефтегазовое дело*. 2006.

147. ОСТ 153-39.4-010-2002 Методика определения остаточного ресурса нефтегазопромысловых трубопроводов и трубопроводов головных сооружений. Уфа: Изд-во научно-технической культуры «Монография», 57с

148. Побережний Л. Я., Пиріг Т.Ю. Напружено-деформований стан трубопроводів під час їх укладання на дно моря S- та J-методами. *Науковий вісник ІФНТУНГ*. 2010. № 3(25). С. 91–96

149. Івасів В.М., Артим В.І., Дейнега Р.О., Говдяк Р.М., Смоляк Т.І.Прогнозування залишкового ресурсу магістральних трубопроводів: проблеми і перспективи. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2007. № 3(24). С 102–108

150. Джала Р.М., Савула С.Ф., Юзевич В.М. Математична модель для оцінювання ресурсу трубопроводу з корозійною тріщиною при навантаженні внутрішнім тиском. *Методи та прилади контролю якості*, № 4 (33), 2014 С. 123–126.

151. Джала Р.М., Савула С.Ф., Юзевич В.М., Мельник М.І. Розроблення математичної моделі для оцінювання ресурсу трубопроводу з корозійною тріщиною при навантаженні. Зб. матеріалів доповідей 7-ої Міжнародної науково-технічної конференції і виставки „Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання”. ІваноФранківськ: НТУНГ. (25-28.11.2014 р.). С. 314–317

152. Лычев А.С. Вероятностная оценка остаточного ресурса строительной конструкции и резерва ее прочности. *Изв. Вузов. Строительство*. 1996. №7. С.123–126

153. Александров Ю.В. Опыт применения механизированных комплексов при капитальном ремонте изоляционных покрытий. *Транспорт и подземное хранение газа: науч. техн. сб.* М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. № 3. С. 20–26.

154. Гарбер Ю.И., Серафимович В.В. Параметры работоспособности противокоррозионных покрытий подземных трубопроводов за рубежом. М.: ВНИИОЭНГ, 1983. 45 с.
155. Борисов Б.И. Защитная способность изоляционных покрытий подземных трубопроводов. М.: Недра, 1987. 123 с.
156. Гарбер Ю.И. Механизм защитного действия изоляционных покрытий наружной поверхности подземных трубопроводов. *Строительство трубопроводов*. 1992. № 9,10,12. С. 343 – 354.
157. Харисов Р.А. Хабирова А.Р., Мустафин Ф.М., Хабиров Р.А. Основные причины возникновения дефектов изоляционных покрытий. *Нефтегазовое дело*. 2005. №4. С.10–18.
158. Coulson K.e.W., Worthingham R.G. New guide lines promise more accurate damage assessment. *Oil & Gas J.* 1990, IV. Vol. 88. N 16. P. 41 – 44
159. Coulson K.E. Standart damage-assesment approach is overly conservative. *Oil & Gas J.* 1990. IV. Vol. 88, N.15. P.54. 56–59
160. Monitoraggio dello stato di corrosione dell armature dei viadotti autostraali. *Cigna Ranereri. Autostrade*.1991.33. №1.P.79– 89.
161. Разведочные коррозионные испытания углеродистых сталей в бетоне с помощью электромагнитных волн. *11th Int. Corros. Congr.: Innov. Technol. Transfer. Corros. Contr.* (Milano Florence 2–6 Apr.). Vol.2. assoc. Ital. Met. 1990. P.103–108.
162. Saravanan K. Electrochemical non-destructive testing of reinforcement corrosion in existing concrete structures . *Trans. SAEST*. 1989. 24. №3. С.157
163. Овчинников И.Г., Раткин В.В., Землянский А.А. Моделирование поведения железобетонных элементов конструкций в условиях воздействия хлоридных сред. Саратов: Гос. техн. ун-т, 2000. 232с.
164. Saravanan K. Electrochemical non-destructive testing of reinforcement corrosion in existing concrete structures. *Trans. SAEST*. 1989. 24, №3. С.157
165. Маринин А.Н. Учет хлоридной коррозии при прогнозировании срока службы железобетонных конструкций. Материалы всерос. науч.-техн. конф., посвященной

- 40-летию строительного факультета Мордовского гос. ун-та. *«Актуальные вопросы строительства»*. Вып. 1. Саранск: Изд-во Мордовского ун-та. 2002. С. 255–258
166. Чирков В.П., Кардангушев А.Н. Оценка ресурса железобетонных конструкций при коррозии арматуры. *Изв. Вузов. строительство*. 1992. №3. С.3–9
167. Попеско А.И., Анцыгин О.И., Дайлов А.А. Новый метод расчета несущей способности железобетонных конструкций, работающих в условиях газовой среды. *Бетон и железобетон*. 2007. №3. С.20–22
168. Методические рекомендации по исследованию ингибиторов коррозии арматуры в бетоне. М.:НИИЖБ. 1980. С.14–16
169. Стрижевский И.В., Рейзин Б.Л., Иоффе Э.И. Коррозия и защита арматуры железобетонных трубопроводов .М.:Стройиздат. 1972. 272с
170. De Rinson Oladis T., Sanchez G., Miguel A., Perez Orlando, Contreres Daniel, Garcia Octobio. A study of practical cases of steel corrosion in reinforced concrete: causes and solutions: Pap.№127 Corrosion'91, Cincinnati, Ohio, March 11-15, 1991. Houston (Tex.): NACE, 1991. 19 с.
171. Блохин И.А., Черепкова И.А. Математическое моделирование и обработка экспериментальных данных процессов коррозии с применением ДВК-3. Тез. докл. 9 Всерос. межвуз. научн.-практ. конф. студ. и мол. ученых: *«Актуал. Экол.-экон. Пробл. Соврем. Химии»*: Самара, 1991. С.77–78
172. Рубинштейн А.И., Коверский Н.Я., Чернов Б.Б. Распределение тока и потенциала на гетерогенном электроде. *Электрохимия*. 1977.т.х111. Вып.7. С.15– 19.
173. Алексеева Н.В., Стрижевский И.В. [и др.] Математическое моделирование распределения коррозии по периметру поперечного сечения подземного трубопровода. *Защита металлов*. 1989. №1. С.25– 29.
174. Кузнецова Е.Г. Распределение потенциала и скорости растворения вдоль участка металлического трубопровода при пересечении границы раздела двух грунтов. *Защита металлов*. 1988. №2. С.36– 41.
175. Белеевский В.С., Куделин Ю.И. *Защита металлов*. Т. XXV. 1. 1989. с.80–85.
176. Писаржевский Л.В. Электрон в химии. К.: Изд. АН УССР, 1956. 191 с.
177. Aziz P. M. Corrosion. 1953. v.9. n.3. p. 85–90.

178. Champion T. Metal Industry. 1979. v.74. n.1. p. 7–9.
179. Metcalfe G. I. Journal of the Institute of Metals. 1953. v.81. pt.6. p. 269–278.
180. Томашов Н. Д., Титов В. А. Коррозия металлов. М., Оборонгиз. 1955. с. 26–51
181. Цикерман Л. Я., Штурман Я. П. Защита металлов. 1967. №2. с. 243–244
182. Михайловский Ю. Н. [и др.]. Защита металлов. 1973. №3. с. 264–269.
183. Коряков А.С., Филипов В. В. Обеспечение надёжности и долговечности зданий и сооружений в агрессивных средах. Серия: Промышленное строительство. 1990. №4. с. 6–8
184. Карпунин В. Г. К расчету гибких физически нелинейных пластин с учетом сплошной коррозии. Казань, 1976. Вып.7. С. 37 – 42
185. Шибанова И. С. Долговечность железобетонных изделий для промышленных предприятий цветной металлургии. Киев, 1987. С. 7-9.
186. Tripathi R. K., Agnibotri U. S., Nanda I. N. British Corrosion Journal. 1972. n.5. p. 212–215.
187. Петров В. В., Овчинников И. Г., Шахов Ю. М. Расчёт элементов конструкций, взаимодействующих с агрессивной средой. Изд-во Сарат. ун-та, 1987. с. 288
188. Беккер М.В. Обеспечение надёжной работы нафтотранспортной системы ДК «Укратранснефть»: сборник докладов научно-практического семинара (Киев, 17–18 апреля 2007 г.). К.: Институт электросварки им. Е.О. Патона. 2007. С. 3–5.
189. Корнієнко С.В. Ресурси підземного геологічного простору України. *Вісник Київ. ун-ту., серія: Геологія*. 2008. №43. С. 35–37.
190. Корнієнко С.В. Проблеми впливу ґрунтового середовища на корозію магістральних нафтопроводів України. *Вісник Київ. ун-ту., серія: Геологія*. 2009. №46. С. 42–43.
191. Дорошенко Ю.І. Захист внутрішньої поверхні нафтопроводів від корозії шляхом визначення оптимальної швидкості перекачування нафти і нафтопродуктів магістральними трубопроводами. *Науковий вісник ІФНТУНГ*. 2014. № 1(36) С.140–148
192. Качановский Л.А., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды: в 2т. К.: Наукова думка, 1980. Т.1. 680с.

193. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия.1989. 448с.
194. Брановицкая С.В., Медведев Р.Б., Фиалков Ю.Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии. К.: Вища школа. 1986. 216 с.
195. Грушко И.М., Сидоренко В.М. Основы научных исследований. Харьков: Вища школа, 1983.224с.
196. Куренин В.В., Баранов И.В. Обработка экспериментальных данных: метод. указания. СПб. 2003. 57 с.
197. ДСТУ Б В.2.5-29:2006. Система газопостачання газопроводи підземні сталеві. Загальні вимоги до захисту від корозії.ГОСТ 9.015-74. Единая система защиты от коррозии и старения подземные сооружения. Общие технические требования
198. ГОСТ ИСО 9.602-2005. Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии.
199. Степова О.В., Галькевич В.І., Гудзь Я.Р. Аналіз стану корозійної безпеки газопроводів в Полтавській області. *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. Полтава. 2013. №2. С. 132 – 135
200. Степова О.В. Врахування корозійних процесів сталевих нафтопроводів з метою підвищення екологічної безпеки. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА, 2018. №(1)20. Т.2. С. 15 – 21.
201. Степова О.В. Районування території Полтавської області за показниками корозійної агресивності ґрунтів. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА. 2018. №(3)22. С. 106 – 112.
202. Степова О.В., М.А. Листопад Вплив навколишнього середовища на стан конструкцій будівельних споруд. Матеріали III Міжнародної наукової конференції студентів та молодих вчених «*Екологія. Довкілля. Молодь*». (Полтава, 11 – 12 травня 2011 р.). Полтава: ПолтНТУ, 2011. – С.43 – 45
203. Степова О.В., В.І. Галькевич Моніторинг корозійної безпеки газопроводів Полтавської області. Збірник наукових праць за матеріалами V Всеукраїнського науково-практичного форуму установ НАН України «*Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки*». (Полтава, 12 – 14 грудня 2012 р.). Полтава: ПолтНТУ, 2012. С.15 – 16

204. Степова О.В., Рома В.В., Гудзь Я.Р. Проблеми впливу ґрунтового середовища на корозію магістральних нафтопроводів у Полтавській області. Тези 65-ї конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету. Том 2. (Полтава, 22 квітня – 15 травня 2013 р.) Полтава: ПолтНТУ, 2012. С. 14 – 16
205. Степова О.В., Гудзь Я.Р. Аналіз стану ґрунтового середовища та його вплив на корозію магістральних нафтопроводів Полтавської області. Матеріали III Міжнародної наукової конференції студентів, магістрантів, аспірантів та молодих вчених. *«Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»*. (Харків, 26 – 27 листопада 2014 р.). Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2014. С. 83 – 86.
206. Степова О.В., В.В. Рома Аналіз корозійної активності ґрунтів в місцях розташування нафтопроводів Полтавської області. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції *«Проблеми екологічної безпеки»*. (Кременчук, 8 – 9 жовтня 2014 р.). Кременчук: КрНУ. 2014. С. 52 – 54.
207. Степова О.В., Заливчий В.О. Геоекологічні проблеми експлуатації підземного трубопроводного транспорту Полтавської області. Матеріали Міжнародної наукової конференції студентів та молодих вчених *«Екологія. Довкілля. Молодь»*. (Полтава, 22 – 23 жовтня 2015 р.). Полтава: ПолтНТУ. С. 129 – 133.
208. Степова О.В., Хоменко А.С. Оцінка впливу показників ґрунтового середовища на корозійний стан сталевих нафтопроводів. Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції *“Vin smart eco”*. (Вінниця, 16 – 18 травня 2019 р.). Вінниця: КВНЗ «Вінницька академія неперервної освіти». 2019. С. 266 – 269,
209. Екологія Полтавщини. Аналіз виконання програми охорони довкілля, раціонального використання природних ресурсів та забезпечення екологічної політики з урахуванням регіональних пріоритетів Полтавської області на період до 2010 року. Серія: Екологічна бібліотека Полтавщини / За ред. Голіка Ю. С., Ілляш О. Е. – Полтава: Полтавський літератор. – 2006. – Випуск 3. – 305 с.
210. Екологічний атлас Полтавщини / За ред. Голіка Ю.С., Барановського В. А., Ілляш О. Е. – Полтава: Полтавський літератор, 2006. – Випуск 4. – 128 с.

211. Таран В. Д. Сооружение магистральных трубопроводов: Учеб. пособ. М.: Недра, 1964. 544 с.;
212. Никитенко Е.А. Электрохимическая защита магистральных газопроводов от коррозии: Учеб. пособие. М.: Гостоптехиздат, 1962. 232 с.
213. Притула В. А. Защита заводских подземных трубопроводов от коррозии. М.: Metallurgizdat, 1961. 384 с.
214. Назаренко І. І., Польчина С. М. Нікорич В. А. Грунтознавство: Підручник. Чернівці: Книги. XXI, 2004. 400 с
215. Кац Н. Г., Стариков В. П., Парфенова С. Н. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии: Учебное пособие. Москва: Машиностроение, 2011. 436 с
216. Атабеков В. Б., Крюков В. Н. Городские электрические сети. Справочник. 3-е изд. М.: Стройиздат, 1987. 384 с.
217. Екологічний атлас Полтавщини / За ред. Голика Ю.С., Барановського В. А., Ілляш О. Е. Полтава: Полтавський літератор, 2006. Випуск 4. 128 с.
218. Агроекологічний атлас Полтавщини / За ред. Голика Ю.С., Барановського В. А., Ілляш О. Е. Полтава, 2009. Вип. 7. 70 с.
219. СТО Газпром 2-2.3-085-2006. Методика проведения базового диагностического обследования подземных технологических трубопроводов подземных хранилищ газа ОАО «Газпром».
220. Поляков К. А., Сломянская Ф. Б., Полякова К. К. Коррозия и химически стойкие материалы. Москва-Ленинград: Госхимиздат, 1953. 362 с.
221. Саакян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии: Справочник рабочего. М.: Недра, 1985. 206 с.
222. Волков Б.Г., Тесов Н.И., Шуванов В.В. Справочник по защите подземных металлических сооружений от коррозии. Л.: «НЕДРА», 1975. 224 с.
223. Котик В. Г. Катодная защита магистральных трубопроводов. М., «НЕДРА», 1964. 240 с
224. Притула В.А. Электрическая защита от коррозии подземных металлических сооружений. М.: Госэнергонадзор, 1958. 240 с.

225. ИСО 9.602-2005. Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии
226. Иванцов О. М. Надежность строительных конструкций магистральных трубопроводов. М.: Недра, 1985. 231 с.
227. Толковый словарь по метрологии, измерительной технике и управлению качеством: Основные термины. М., 1990. С. 317
228. Андрейцев В.І. Екологічний ризик в системі правовідносин екологічної безпеки: проблеми практичної теорії. *Право України*. 1999. № 1. С. 62–69.
229. Ярчак В. Про екологічний ризик джерел підвищеної екологічної небезпеки. *Вісник Львів. ун-ту. Серія юрид.* 2009. Вип. 48. С. 209–215.
230. Стрижевский И.В., Зиневич А.М., Никольский К.К. и др. Защита металлических сооружений от подземной коррозии: Справочник. 2-е изд., перераб. из доп. М. Недра, 1981, 293 с.
231. ГОСТ Р 14.09-2005. Экологический менеджмент. Руководство по оценке риска в области экологического менеджмента. Введ. 2005-12-30. М.: Стандартинформ, 2010. 35с.
232. Штенгауэр О.В. Оценка экологических рисков при транспортировке, хранении нефти и нефтепродуктов. Матер. Всерос. науч.-техн. конф. *Стандартизация, метрология и управление качеством*. Омск. 2015. С.273–277.
233. Меньшиков В.В., Швыряев И.А. Проблемы анализа риска для населения и окружающей среды при загрязнении атмосферного воздуха. М.: МГУ, 2004. 202 с.
234. Кривенко Г. М. Прогнозування екологічного та технічного ризиків при експлуатації магістральних нафтопроводів з пересіченим профілем траси, Автореферат.: Івано-Франківськ, 2005р., 36 с.
235. Іванюта С.П., Качинський А.Б. Екологічна та природно-техногенна безпека України: регіональний вимір загроз і ризиків: монографія. К.: НІСД, 2012. 308 с.
236. Горбулін В.П., Качинський А.Б. Системно-концептуальні засади стратегії національної безпеки України. К.: ДП «Євроатлантикінформ», 2007. 592с.
237. Качинський А.Б. Безпека, загрози і ризик: наукові концепції та математичні методи. К.: ІПНБ, НАСБУ, 2004. 472 с.

238. Качинський А.Б. Екологічна безпека України: системний аналіз перспектив покращення. К.: НІСД, 2001. 312 с
239. Голинкевич Т.А. Прикладная теория надежности. М.: Высш. Школа, 1977. 160 с.
240. Голинкевич Т.А. Прикладная теория надежности. М.: Высш. Школа, 1985. 168 с.
241. Калинин В.М. Оценка безотказности и прогнозирование долговечности трубопроводов подземной прокладки. *Водоочистка*. 2006. № 11. С. 61–66.
242. Методика выбора номенклатуры нормируемых показателей надежности технических устройств: МУ 3-69. М.: Изд-во стандартов, 1970. 39 с.
243. Новохатній В.Г., Матяш О.В. Ремонтопридатність металевих водопровідних труб. *Науковий вісник будівництва*: зб. наук. праць Вип.№2 (80). Харків: ХНУБА, ХОТВ АБУ, 2015. С. 254 – 257.
244. Гомеля М.Д., Степова О.В. Оцінка рівня техногенно-екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА. 2019. №(2)25. Т.2 С. 12 – 15.
245. Степова О.В., Хоменко А.С. Оцінка рівня техногенно-екологічної експлуатації нафтопроводів. Матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції «*Екологія. Людина. Суспільство*». (Київ, 23 травня 2019 р.). Київ: НТУУ «КПІ імені І. Сікорського». 2019. С. 101 – 102
246. Методика определения ущерба окружающей природной среде при авариях на магистральных нефтепроводах (утв. Минтопэнерго РФ 1 ноября 1995 г.)
247. Улич Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с пер./ Г.Г. Улич, Р.У. Ревн. Л.: Химия, 1989. 456с.
248. Гомеля М.Д., Степова О.В. Оцінка корозійної активності мінералізованих пластових вод нафтових родовищ. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА, 2019. Випуск 3(26). Т.2 С. 5 – 11.
249. Гомеля М.Д., О.В. Степова Оцінка корозійної активності мінералізованих пластових вод нафтових родовищ. Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної

- конференції «Проблеми екології та енергозбереження». (Миколаїв, 20–22 вересня 2019 р.). Миколаїв: Видавець Торубара В.В. 2019. С. 19 – 22.
250. Гомеля М.Д., Степова О.В. Розробка інгібіторів осадковідкладень у водах з високою мінералізацією. Збірник наук. праць XII Міжнародної наук.-практ. конф. «Академічна й університетська наука: результати та перспективи». (Полтава, 6 грудня 2019р.). Полтава: ПолтНТУ. 2019. С.138 – 141.
251. Елисов А.А. Методы борьбы с отложениями неорганических солей в оборудовании подготовки нефти. М.: ВНИИОЭНГ. 1988. 50с.
252. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544с.
253. Тесля Б.М., Бурлов В.В., Ермолина Е.Ю. Оксидэтилендифосфоновая кислота как ингибитор коррозии в охлаждающих оборотных водах. *Защита металов*. 1987. Т. XXIII, №5. С. 889 – 891.
254. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544с.
255. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов. *Защита металов*. 2002. Т.38, №2. С. 122 – 131
256. Katritzky A.R. *Comprehensive heterocycle chemistry*. V.S. 1989. N.Y. L 345 p.
257. Коломиец Б.С., Курьянинова Л.М., Сучков В.В. Кинетика реакции и пути интенсификации процесса получения 1-аминоэтил-2-алкил-2-имидазолинов. *Журн. прикл. химии*. 1978. №3. С. 668 – 670.
258. Черных С.П. Новые процессы органического синтеза М.: Химия. 1989. 400с
259. Нестеренко С.А., Богатчук Ю.Я., Гомеля Н.Д. Взаимодействие полиэтиленполиаминов с карбоновыми кислотами. *Укр. хим. журн*. 1991. Т.97. №5. с. 545 – 550
260. Гомеля М.Д., Степова О.В., Камаев В.С. Розробка інгібіторів корозії металів у водних середовищах з різним рівнем мінералізації. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА. 2019. Випуск 3(27). Т.1 С. 5 – 11.

261. Степова О.В. Врахування електрохімічних параметрів для забезпечення екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*: зб. наук. пр. Вип. 22. Рівне: НУВГП. 2011. С.737 – 742.
262. Степова О.В. Техногенна безпека експлуатації магістральних нафтопроводів. *Збірник наукових праць (галузеве машинобудування, будівництво*. Вип. 2(30). Полтава: ПолтНТУ. 2011. С. 266 – 269
263. Степова О.В. Оцінка залишкового ресурсу екологічно безпечної експлуатації магістральних нафтопроводів. *Строительство, материаловедение, машиностроение*: сб. науч. трудов. Вып. 61. Д.: ПГАСА. 2011. С. 419 – 423
264. Степова О.В. Врахування корозійних процесів сталевих нафтопроводів з метою підвищення екологічної безпеки. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА, 2018. №(1)20. Т.2. С. 15 – 21.
265. Степова О.В. Техногенна безпека експлуатації магістральних нафтопроводів. *Збірник наукових праць (галузеве машинобудування, будівництво*. Вип. 2(30). Полтава: ПолтНТУ. 2011. С. 266 – 269
266. Stepova O., Paraschienko I. Mathematical modeling of local corrosion element in pipelines at galvanic couple's operation in soil conditions. *Геотехнічна механіка*. 2016. Вип. 127. С. 49 – 55. (ResearchBib; Open Academic Journals Index (OAJI))
267. Stepova O., Paraschienko I. Modeling of the corrosion process in steel oil pipelines in order to improve environmental safety. *Eastern-european journal of enterprise technologies, industrial and technology systems*. vol 2, no 1 (86) 2017. P. 15 – 20.
268. E. Stepovaja, Holik Yu., Fraňa K. Methods for precautionary management of environmental safety at energy enterprises. *Науковий вісник Національного гірничого університету. Науково-технічний журнал* №6 (168). Дніпропетровськ, 2018. С.173 – 177
269. Stepova O., Homenko A., Roma V. Calculation of steel pipeline corrosion depth for various conditions of electrolyte solutions in cracks. *International Journal of Engineering & Technology*. Vol.7. No4.8. 2018. P. 636 – 640

270. Stepova O., Paraschienko I., Lartseva I. Calculation of steel pipeline corrosion depth at the work of galvanic corrosive element operating. *International Journal of Engineering & Technology*. Vol.7. No3.2. 2018. P. 431–435
271. Шпарбер И.С. Сульфидное растрескивание стали и борьба с ним в нефтегазодобывающей промышленности. М., ВНИИОЭНГ. 1970. 121 с.
272. Поляков К. А., Сломянская Ф. Б., Полякова К. К. Коррозия и химически стойкие материалы. Москва-Ленинград: Госхимиздат, 1953. 362 с.
273. Ревут И.Б. Физика почв. Изд. 2-е, дополн. и переработ. Л.: «Колос», 1972. 368 с.
274. Ревут И.Б. Физика почв. Изд. 2-е, дополн. и переработ. Л.: «Колос», 1972. 368 с.
275. Uenlson J. A. *Bur. Stand. J. Res.*, 17, 363, 1936.
276. Стаскевич Н.Л., Вигдорчик Д.Я. Справочник по сжиженным углеводородным газам. Л.: Недра, 1986. 543 с.
277. Степова О.В. Розрахунок швидкості електрохімічної корозії під час роботи повздовжніх макрогальванічних пар на ділянці нафтопроводу. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА, 2019. №(1)24. Т.2 С. 55 – 59
278. Кауричев И.С., Александрова Л.Н. [и др.]. Почвоведение / Под ред. Кауричева И.С. 3-е изд., персраб. и доп. М.: Колос, 1982. 496 с.
279. Стаскевич Н.Л., Вигдорчик Д. Я. Справочник по сжиженным углеводородным газам. Л.: Недра, 1986. 543 с.
280. Степова О.В. Методика розрахунку втрати площі перерізу при корозії арматури в нормальній тріщині балкових залізобетонних конструкцій. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. пр.* Вип. 21. Рівне: НУВГП. 2011. С. 346 – 352
281. Степова О.В., Заливчий В.О. Оцінка корозійних втрат на поверхні трубопроводу в ґрунтових умовах. *Тези 68-ї конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету.* (Полтава, 19 квітня – 13 травня 2016 р.). Полтава: ПолтНТУ. 2015. С. 270 – 271

282. Степова О.В. Оцінка втрати площі перерізу трубопроводу при роботі гальванічного елементу на поверхні трубопроводу в ґрунтових умовах. Матеріали 4-ого Міжнародного конгресу «*Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*». (Львів, 21 – 23 вересня 2016 р.). Львів: НУ «Львівська політехніка». С. 148 – 149
283. Степова О.В., Кузнецова Ю., Хоменко А. Розрахунок глибини корозії сталевих трубопроводів за різних умов перебування електролітичного розчину в тріщинах. Тези 5-го Міжнародного конгресу «*Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*» (Львів, 26 – 29 вересня 2018 р.). Львів: НУ «Львівська політехніка». С. 122 – 123.
284. Степова О.В. Оцінка зміни товщини стінки сталевих трубопроводів при роботі гальванічного корозійного елементу. Матеріали 6-ої Міжнародної науково – практичної інтернет - конференції «*Енергетика, екологія, безпека життєдіяльності та комп'ютерні технології у будівництві*». (Дніпро, 25 – 27 квітня 2018р.). ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури». 2018. С. 115 – 119.
285. Степова О.В. Результати випробувань на розтяг локально уражених корозією арматурних стрижнів. *Науковий вісник будівництва*. Вип. 61. Харків: ХНУБА. 2010. С. 99 – 103.
286. Методика оцінки технічного стану труб газопроводу з тривалим строком експлуатації та його залишкового ресурсу (друга редакція) ДК «Укртрансгаз». – ДК «Укртрансгаз», Київ, 2002. – 72 с. 20.
287. Ждек А.Я., Болонный В.Т. Определение остаточного ресурса длительноэксплуатируемых газопроводов с учетом имеющихся коррозионных дефектов условий эксплуатации. *Надежность и безопасность магистральноготрубопроводного транспорта: сборник тезисов VIII международной научно-технической конференции* (Новополоцк, 25–28 ноября 2014 г.). Новополоцк: Полоцкий государственный университет, 2014. С. 97–99.
288. Пат № 82560 на корисну модель України МПК G01N17/00 Мідно-сульфатний електрод порівняння / В.О. Бондар, О.В. Степова, Л.В. Бондар; заявник і

патентовласник Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка. – №201303831 заявл. 28.03.2013; опубл. 12.08.2013, Бюл. №15.

289. Правилах техніки безпеки при експлуатації електроустановок. М. Енергія. 1981. "Офіційний вісник України". 1998. N 8. 394С.

290. Алексеев С.Н. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях/ С.Н. Алексеев, В.Б. Ратинов, Н.К. Розениталь [и др.]. М.:Стройиздат, 1985. 272с.

291. Штефец Р. Проект банка данных о поляризационных коррозионных кривых. *Защита металлов*. 1987. №1. С.180–183.

Додаток А

Список публікацій здобувача

Монографії

1. **Степова О.В.** Підвищення екологічної безпеки нафтогазопроводів /В.О. Онищенко, Ю.Л. Винников, М.Л. Зоценко, С.Ф. Пічугін, М.О. Харченко, **О.В. Степова**, В.М. Савик, П.О. Молчанов, П.Ю. Винников, О.М. Ганошенко// Ефективні конструктивно-технологічні рішення об'єктів транспортування нафти і нафтопродуктів у складних інженерно-геологічних умовах. Кол. монографія. Полтава: ФОП Пусан А.Ф. 2018. С. 180–224
2. **Stepova O.V.** Environmental problems of non-conventional gas exploration and production in the regions of Ukraine. Monograph. Group of authors. Association agreement: driving integrational changes Accent Graphics Communication. Chicago. Illinois. USA. 2019. P. 60 –71.
3. Bredun V.I., **Stepova O.V.**, Maksiuta N.S. Objective-oriented approach to improving environmental security of production technologies and processing of mining / Modernization and engineering development of resource-saving technologies in mineral mining and processing. Multi-authored monograph. Petroșani, Romania: Universitas Publishing, 2019. P.380–393

Статті, які входять до наукометричних баз даних та до фахових видань України

4. **Степова О.В.** Результати випробувань на розтяг локально уражених корозією арматурних стрижнів. *Науковий вісник будівництва*. Вип. 61. Харків: ХНУБА. 2010. С. 99 – 103.
5. **Степова О.В.** Методика розрахунку втрати площі перерізу при корозії арматури в нормальній тріщині балкових залізобетонних конструкцій. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. пр.* Вип. 21. Рівне: НУВГП. 2011. С. 346 – 352
6. **Степова О.В.** Забезпечення екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів за допомогою моніторингу електрохімічних параметрів. *Збірник наукових праць (технічні науки)*. Вип. 1(53). Рівне: НУВГП. 2011. С.201 – 207

7. **Степова О.В.** Техногенна безпека експлуатації магістральних нафтопроводів. *Збірник наукових праць (галузеве машинобудування, будівництво)*. Вип. 2(30). Полтава: ПолтНТУ. 2011. С. 266 – 269
8. **Степова О.В.** Оцінка залишкового ресурсу екологічно безпечної експлуатації магістральних нафтопроводів. *Строительство, материаловедение, машиностроение*: сб. науч. трудов. Вып. 61. Д.: ПГАСА. 2011. С. 419 – 423
9. **Степова О.В.** Оцінка залишкового ресурсу балкових залізобетонних конструкцій за умов корозії багатоелементної арматури в нормальній тріщині *Збірник наукових праць (галузеве машинобудування, будівництво)*. Вип.1 (29). Полтава: ПолтНТУ. 2011. С. 110 – 115
10. **Степова О.В.** Врахування електрохімічних параметрів для забезпечення екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*: зб. наук. пр. Вип. 22. Рівне: НУВГП. 2011. С.737 – 742.
11. **Степова О.В.,** Галькевич В.І., Гудзь Я.Р. Аналіз стану корозійної безпеки газопроводів в Полтавській області. *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. Полтава. 2013. №2. С. 132 – 135
12. **Степова О.В.** Врахування корозійних процесів сталевих нафтопроводів з метою підвищення екологічної безпеки. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА, 2018. №(1)20. Т.2. С. 15 – 21.
13. **Степова О.В.** Районування території Полтавської області за показниками корозійної агресивності ґрунтів. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА. 2018. №(3)22. С. 106 – 112.
14. **Степова О.В.** Розрахунок швидкості електрохімічної корозії під час роботи повздовжніх макрогальванічних пар на ділянці нафтопроводу. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА, 2019. №(1)24. Т.2 С. 55 – 59.
15. Гомеля М.Д., **Степова О.В.** Оцінка рівня техногенно-екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА. 2019. №(2)25. Т.2 С. 12 – 15.

16. Гомеля М.Д., **Степова О.В.** Оцінка корозійної активності мінералізованих пластових вод нафтових родовищ. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА, 2019. Випуск 3(26). Т.2 С. 5 – 11.
17. Гомеля М.Д., **Степова О.В.**, Камаєв В.С. Розробка інгібіторів осадковідкладень у водах з високою мінералізацією. *Наук. журнал «Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки»*. К.:ТНУ. 2019. Том 30(69). №5. Частина 2. С. 55 – 61.
18. Гомеля М.Д., **Степова О.В.**, Камаєв В.С. Розробка інгібіторів корозії металів у водних середовищах з різним рівнем мінералізації. *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор О.І. Бондар. К.: ДЕА. 2019. Випуск 4(27). Т.1 С. 21 – 27.
19. **Stepova O.**, Paraschienko I. Mathematical modeling of local corrosion element in pipelines at galvanic couple's operation in soil conditions. *Геотехнічна механіка*. 2016. Вип. 127. С. 49 – 55. (ResearchBib; Open Academic Journals Index (OAJI))
20. **Stepova O.**, Paraschienko I. Modeling of the corrosion process in steel oil pipelines in order to improve environmental safety. *Eastern-european journal of enterprise technologies, industrial and technology systems*. vol 2, no 1 (86) 2017. P. 15 – 20. **Scopus**
Автору належить проведення математичного дослідження моделі локальної електрохімічної корозії на ділянці нафтопроводу
21. **Е. Stepovaja**, Holik Yu., Fraňa K. Methods for precautionary management of environmental safety at energy enterprises. *Науковий вісник Національного гірничого університету. Науково-технічний журнал №6 (168)*. Дніпропетровськ, 2018. С.173 – 177
22. **Stepova O.**, Homenko A., Roma V. Calculation of steel pipeline corrosion depth for various conditions of electrolyte solutions in cracks. *International Journal of Engineering & Technology*. Vol.7. No4.8. 2018. P. 636 – 640
23. **Stepova O.**, Paraschienko I., Lartseva I. Calculation of steel pipeline corrosion depth at the work of galvanic corrosive element operating. *International Journal of Engineering & Technology*. Vol.7. No3.2. 2018. P. 431 – 435

Публікації в матеріалах конференцій:

24. **Степова О.В.**, Листопад М.А. Вплив навколишнього середовища на стан конструкцій будівельних споруд. Матеріали III Міжнародної наукової конференції студентів та молодих вчених «*Екологія. Довкілля. Молодь*». (Полтава, 11 – 12 травня 2011 р.). Полтава: ПолтНТУ, 2011. – С.43 – 45
25. **Степова О.В.**, Галькевич В.І. Моніторинг корозійної безпеки газопроводів Полтавської області. Збірник наукових праць за матеріалами V Всеукраїнського науково-практичного форуму установ НАН України «*Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки*». (Полтава, 12 – 14 грудня 2012 р.). Полтава: ПолтНТУ, 2012. С.15 – 16
26. **Степова О.В.**, Рома В.В., Гудзь Я.Р. Проблеми впливу ґрунтового середовища на корозію магістральних нафтопроводів у Полтавській області. Тези 65-ї конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету. Том 2. (Полтава, 22 квітня – 15 травня 2013 р.) Полтава: ПолтНТУ, 2012. С. 14 – 16
27. **Степова О.В.**, Гудзь Я.Р. Аналіз стану ґрунтового середовища та його вплив на корозію магістральних нафтопроводів Полтавської області. Матеріали III Міжнародної наукової конференції студентів, магістрантів, аспірантів та молодих вчених. «*Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування*». (Харків, 26 – 27 листопада 2014 р.). Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2014. С. 83 – 86.
28. **Степова О.В.**, Рома В.В. Аналіз корозійної активності ґрунтів в місцях розташування нафтопроводів Полтавської області. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «*Проблеми екологічної безпеки*». (Кременчук, 8 – 9 жовтня 2014 р.). Кременчук: КрНУ. 2014. С. 52 – 54.
29. **Степова О.В.**, Заливчий В.О. Геоекологічні проблеми експлуатації підземного трубопроводного транспорту Полтавської області. Матеріали Міжнародної наукової конференції студентів та молодих вчених «*Екологія. Довкілля. Молодь*». (Полтава, 22 – 23 жовтня 2015 р.). Полтава: ПолтНТУ. С. 129 – 133.

30. **Степова О.В.**, Заливчий В.О. Оцінка корозійних втрат на поверхні трубопроводу в ґрунтових умовах. Тези 68-ї конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету. (Полтава, 19 квітня – 13 травня 2016 р.). Полтава: ПолтНТУ. 2015. С. 270 – 271
31. **Степова О.В.** Оцінка втрати площі перерізу трубопроводу при роботі гальванічного елемента на поверхні трубопроводу в ґрунтових умовах. Матеріали 4-ого Міжнародного конгресу *«Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»*. (Львів, 21 – 23 вересня 2016 р.). Львів: НУ «Львівська політехніка». С. 148 – 149.
32. Гомеля М.Д., **Степова О.В.** Розробка інгібіторів осадковідкладень у водах з високою мінералізацією. Збірник наук. праць XII Міжнародної науково-практичної конференції *«Академічна та університетська наука – результати та перспективи»*. (Полтава, 6 грудня 2019р.). Полтава: ПолтНТУ. 2019. С.138 – 141.
33. **Степова О.В.**, Ганошенко О.М. Екологічна безпека експлуатації споруд залізничного транспорту. Матеріали 77 Міжнародної науково-практичної конференції *«Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту»*. (Дніпро, 11-12 травня 2017р.). Днепр. 2017. С. 269 – 271.
34. **Степова О.**, Кузнецова Ю., Хоменко А. Розрахунок глибини корозії сталевих трубопроводів за різних умов перебування електролітичного розчину в тріщинах. Тези 5-го Міжнародного конгресу *«Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»* (Львів, 26 – 29 вересня 2018 р.). Львів: НУ «Львівська політехніка». С. 122 – 123.
35. **Степова О.В.**, Хоменко А.С. Оцінка рівня техногенно-екологічної експлуатації нафтопроводів. Матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції *«Екологія. Людина. Суспільство»*. (Київ, 23 травня 2019 р.). Київ: НТУУ «КПІ імені І. Сікорського». 2019. С. 101 – 102
36. **Степова О.В.**, Хоменко А.С. Оцінка впливу показників ґрунтового середовища на корозійний стан сталевих нафтопроводів. Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції *“Vin smart eco”*. (Вінниця, 16 – 18 травня 2019 р.). Вінниця: КВНЗ «Вінницька академія неперервної освіти». 2019. С. 266 – 269.

37. **Степова О.**, Рассоха І., Блажко Л., Ганошенко О. Розрахунок залишкового ресурсу сталевому нафтопроводу за умов впливу корозійного середовища. Збірник наукових праць II Міжнародної українсько-азербайджанської конференції «*Bulding Innovations - 2019*». (Полтава, 23-24 травня 2019р.). Полтава:ПолтНТУ. 2019. С. 190 – 193
38. **Степова О.В.** Розрахунок швидкості корозії підземних нафтопроводів в ґрунтових умовах Полтавської області. Збірник наукових праць за матеріалами VII-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю «*Екологія/Ecology-2019*». (Вінниця, 25–27 вересня 2019 р.). Вінниця: ВНТУ. 2019. С.42-43
39. Гомеля М.Д., **Степова О.В.** Оцінка корозійної активності мінералізованих пластових вод нафтових родовищ. Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції «*Проблеми екології та енергозбереження*». (Миколаїв, 20–22 вересня 2019 р.). Миколаїв: Видавець Торубара В.В. 2019. С. 19 – 22.
40. **Степова О.В.** Оцінка зміни товщини стінки сталевому трубопроводу при роботі гальванічного корозійного елемента. Матеріали 6-ої Міжнародної науково – практичної інтернет - конференції «*Енергетика, екологія, безпека життєдіяльності та комп'ютерні технології у будівництві*». (Дніпро, 25 – 27 квітня 2018р.). ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури». 2018. С. 115 – 119.

Патенти на корисну модель:

41. Пат № 82560 на корисну модель України МПК G01N17/00 Мідно-сульфатний електрод порівняння / В.О. Бондар, **О.В. Степова**, Л.В. Бондар; заявник і патентовласник Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка. – №201303831 заявл. 28.03.2013; опубл. 12.08.2013, Бюл. №15.

Додаток Б

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер рис.	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX	$E_x, \%$
1	2	3	4	5
Рис. 4.3	CE1	%	0,110	1,366
	CE2	%	0,020	3,070
	CE3	%	0,050	1,176
	CE4	%	0,012	1,235
	CE5	%	0,245	1,899
Рис. 4.4	CE1	%	0,136	1,713
	CE2	%	0,229	1,645
	CE3	%	0,176	1,301
	CE4	%	0,223	1,314
Рис. 4.5	CE1	%	0,037	2,260
	CE2	%	0,028	1,107
	CE3	%	0,025	0,869
	CE4	%	0,008	1,914
	CE5	%	0,007	1,907
Рис. 4.6	CE1	%	0,032	1,087
	CE2	%	0,068	0,657
	CE3	%	0,080	0,796
	CE4	%	0,115	1,618
Рис. 4.7	CE1	%	0,008	1,913
	CE2	%	0,009	3,475
	CE3	%	0,008	3,508
	CE4	%	0,025	1,779
Рис. 4.8	J-1	г/м ² год	1,500	1,436
	J-2	г/м ² год	1,280	1,208
	Z 3	%	2,240	1,235
	Z 4	%	1,220	1,485
Рис. 4.9	V1	г/м ² год	0,165	1,654
	V2	г/м ² год	0,179	1,984
	V3	г/м ² год	0,134	1,236
	V4	г/м ² год	0,205	1,423
	Z5	%	0,162	2,120
	Z6	%	0,452	3,194
	Z7	%	0,348	3,014

1	2	3	4	5
	Z8	%	0,209	1,219
Рис. 4.10	V1	г/м ² Год	0,115	2,111
	V2	г/м ² Год	0,213	1,991
	V3	г/м ² Год	0,114	1,832
	Z4	%	0,054	1,629
	Z5	%	0,076	1,358
	Z6	%	0,074	1,243
Рис. 4.11	V1	г/м ² Год	0,270	2,306
	V2	г/м ² Год	0,280	2,414
	V3	г/м ² Год	0,920	1,846
	Z4	%	0,985	1,509
	Z5	%	0,157	1,678
	Z6	%	0,210	1,439
Рис. 4.12	V1	г/м ² Год	0,218	2,327
	V2	г/м ² Год	0,415	1,514
	Z3	%	0,320	1,537
	Z4	%	0,019	3,242
Рис. 4.13	V1	г/м ² Год	0,015	0,514
	V2	г/м ² Год	0,394	2,571
	Z3	%	0,956	1,556
	Z4	%	0,870	1,610
Рис. 4.14	V1	г/м ² Год	0,920	1,846
	V2	г/м ² Год	0,985	1,509
	Z3	%	0,157	1,678
	Z4	%	0,210	1,439
Рис. 4.15	V1	г/м ² Год	0,054	1,629
	V2	г/м ² Год	0,076	1,358
	V3	г/м ² Год	0,074	1,243
	Z4	%	0,141	2,615
	Z5	%	0,185	2,703
	Z6	%	0,218	2,327
Рис. 4.16	V1	г/м ² Год	0,270	2,306
	V2	г/м ² Год	0,280	2,414
	Z3	%	0,920	1,846
	Z4	%	0,985	1,509
Рис. 4.17	V1	г/м ² Год	0,956	1,556
	V2	г/м ² Год	0,870	1,610
	Z3	%	0,282	1,751
	Z4	%	0,275	1,575

Додаток В

Математична обробка графічних матеріалів

Таблиця В.1 – Результати математичної обробки експериментальних даних

Рисунок	Крива	Рівняння	R ²
1	2	3	4
4.3	1	$y = -3,1431x^2 + 39,567x - 12,995$	0,857
	2	$y = -2,8995x^2 + 37,136x - 9,4095$	0,7829
	3	$y = -1,5856x^2 + 24,178x - 10,4$	0,9161
	4	$y = -3,046x^2 + 39,015x - 14,907$	0,8379
	5	$y = -3,0105x^2 + 38,18x - 10,545$	0,7881
4.4	1	$y = 38,96\ln(x) + 21,703$	0,8642
	2	$y = 38,96\ln(x) + 21,703$	0,8642
	3	$y = 39,845\ln(x) + 18,757$	0,8965
	4	$y = 39,574\ln(x) + 16,496$	0,904
4.5	1	$y = -2,3386x^2 + 31,941x + 2,29$	0,6924
	2	$y = -2,3386x^2 + 31,941x + 2,29$	0,6924
	3	$y = 39,123\ln(x) - 4,2231$	0,9775
	4	$y = -2,3277x^2 + 31,644x + 4,005$	0,6672
	5	$y = -2,2822x^2 + 30,79x + 7,8583$	0,6099
4.6	1	$y = -2,1432x^2 + 31,836x - 12,597$	0,9108
	2	$y = -2,1432x^2 + 31,836x - 12,597$	0,9108
	3	$y = -2,2136x^2 + 32,79x - 16,62$	0,9363
	4	$y = -2,0295x^2 + 31,295x - 18,863$	0,9596
4.7	1	$y = -1,6182x^2 + 28,365x - 23,117$	0,9647
	2	$y = -2,0947x^2 + 32,505x - 24,083$	0,9659
	3	$y = -1,5157x^2 + 27,315x - 21,857$	0,9582
	4	$y = -2,0054x^2 + 31,741x - 24,155$	0,9686
4.9	1	$y = 0,0115x^2 - 0,128x + 0,3681$	0,8791
	2	$y = 0,0115x^2 - 0,128x + 0,3681$	0,8791
	3	$y = 0,0562x^2 - 0,6899x + 2,2369$	0,992
	4	$y = 0,1476x^2 - 1,5851x + 4,4524$	0,8876
	5	$y = -3,6286x^2 + 40,857x - 24$	0,8717
	6	$y = -3,9762x^2 + 44,174x - 27$	0,8793
	7	$y = -3,5357x^2 + 43,457x - 40,943$	0,9919
	8	$y = -4,4202x^2 + 46,994x - 28,986$	0,8737
4.10	1	$y = 0,0018x^2 - 0,0252x + 0,1735$	0,9687
	2	$y = 0,0521x^2 - 0,5778x + 2,2152$	0,9489
	3	$y = 0,062x^2 - 0,72x + 2,456$	0,9272
	4	$y = -3,6393x^2 + 42,268x - 44,114$	0,927
	5	$y = 33,762\ln(x) + 2,2802$	0,8878
	6	$y = -1,1702x^2 + 16,865x - 16,071$	0,9752
4.11	1	$y = 0,0006x^2 - 0,0108x + 0,2265$	0,9836
	2	$y = 0,0037x^2 - 0,0518x + 0,3658$	0,9881
	3	$y = 0,1476x^2 - 1,5854x + 4,4526$	0,8876
	4	$y = -0,2774x^2 + 4,994x - 4,9714$	0,9828
	5	$y = -1,144x^2 + 16,156x - 14,229$	0,9884
	6	$y = -4,4202x^2 + 46,994x - 28,986$	0,8737
4.12	1	$y = 0,0042x^2 - 0,0676x + 0,2784$	0,7859
	2	$y = 0,0044x^2 - 0,0666x + 0,2462$	0,5906
	3	$y = -1,4513x^2 + 23,403x + 3,6885$	0,7852
	4	$y = -1,5032x^2 + 22,953x + 15,116$	0,5904

1	2	3	4
4.13	1	$y = 0,0084x^2 - 0,1053x + 0,3558$	0,8309
	2	$y = 0,0087x^2 - 0,1081x + 0,3576$	0,8281
	3	$y = -2,6889x^2 + 33,715x - 13,878$	0,8309
	4	$y = -2,7798x^2 + 34,515x - 14,311$	0,827
4.14	1	$y = 0,0028x^2 - 0,0551x + 0,3108$	0,9403
	2	$y = 0,0028x^2 - 0,0545x + 0,3038$	0,9198
	3	$y = -0,908x^2 + 18,192x - 4,2273$	0,9393
	4	$y = -0,9712x^2 + 18,939x - 3,4315$	0,9248
4.15	1	$y = -0,0006x^2 - 0,0028x + 0,154$	0,9706
	2	$y = -0,0056x^2 - 0,0774x + 1,7067$	0,9676
	3	$y = 0,0003x^2 - 0,1358x + 1,8282$	0,9935
	4	$y = 0,3929x^2 + 1,8679x - 2,2071$	0,9709
	5	$y = 0,1869x^2 + 5,694x - 2,8143$	0,9479
	6	$y = -0,1571x^2 + 8,9357x - 7,8143$	0,9799
4.16	1	$y = 0,0393x^2 - 0,5492x + 2,0754$	0,9919
	2	$y = 0,0418x^2 - 0,5718x + 2,0867$	0,9932
	3	$y = -2,4762x^2 + 34,588x - 30,754$	0,9918
	4	$y = -2,637x^2 + 36,032x - 31,478$	0,9932
4.17	1	$y = 0,0921x^2 - 1,2131x + 4,2912$	0,9623
	2	$y = 0,0936x^2 - 1,2304x + 4,2934$	0,9607
	3	$y = -2,669x^2 + 35,155x - 24,336$	0,9621
	4	$y = -2,7113x^2 + 35,655x - 24,423$	0,9608

Додаток Г

Розрахунки щодо визначення струму гальванопари та глибини корозії ділянки сталевго нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття

Визначаємо ваговий показник загальної корозії сталі для Т1-Т10

$$K_{\text{ваг}} = \frac{m_o - m_1}{St} = \frac{0,0172}{5,68 \times 170} = 0,0000178 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 0,178 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}}$$

Загальна корозія сталевго ділянки, що припадає на одиницю довжини трубопроводу

$$0,178/174 = 0,001 K_{\text{ваг}}/\text{мм}$$

Зразок Т1

Визначаємо ваговий показник корозії по різниці ваги до і після корозійних досліджень за формулою

$$- K_{\text{ваг}} = \frac{m_o - m_1}{St} = \frac{0,0175}{0,076 \times 170} = 0,0013 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 13,0 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Визначаємо ваговий показник корозії без врахування загальної корозії

$$- K_{\text{ваг}} = 13,0 - 3 \times 0,001 = 12,997 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Таким чином, доля корозійних втрат від роботи макрогальванопари складає, в відсотках

$$\frac{12,997 \times 100}{11} = 99,97\% .$$

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою 6.26

$$- i = \frac{12,997 \times 2 \times 2,68 \times 10^{-3}}{55} = 0,0012 \text{ A} / \text{см}^2;$$

Визначаємо відповідний струм корозії

$$- I_e = 0,0012 \times 0,076 = 0,91 \times 10^{-4} \text{ A};$$

Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю

$$\begin{aligned}
 I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \\
 &= \frac{2 \times (0,635 - 0,575) \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{10,5} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 0,3}{10,5}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{10,5} \right)} + \right. \\
 &+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{10,5} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 0,3}{10,5}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{10,5} \right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{10,5} \right)} - \\
 &\left. \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 0,3}{10,5}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{10,5} \right)} \right) = 0,88 \times 10^{-4} \text{ A} \quad ;
 \end{aligned}$$

Для співставлення результатів розраховуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії

$$- i = 0,88 \times 10^{-4} / 0,076 = 0,0011 \text{ A} / \text{cm}^2 ;$$

$$- K_{\text{ваз}} = 0,0011 \times 10^3 \times 10,26 = 11,28 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}} .$$

Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за розрахунковим значенням струму (запропонована математична модель), за ваговими показниками та безпосередніми замірами глибини корозії:

$$h_p = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_p \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,88 \times 10^{-4} \times 170 = 0,0054 \text{ мм};$$

$$h_e = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_e \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,91 \times 10^{-4} \times 170 = 0,006 \text{ мм};$$

Зразок Т2

Визначаємо ваговий показник корозії по різниці ваги до і після корозійних досліджень за формулою

$$-K_{\text{ваг}} = \frac{m_o - m_1}{St} = \frac{0,0294}{0,0942 \times 170} = 0,0018 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 18,0 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Визначаємо ваговий показник корозії без врахування загальної корозії

$$-K_{\text{ваг}} = 18,0 - 0,001 \times 4 = 17,996 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Таким чином, доля корозійних втрат від роботи макрогальванопари складає, в відсотках

$$\frac{17,996 \times 100}{14} = 99,97\% .$$

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою

$$-i = \frac{17,996 \times 2 \times 2,68 \times 10^{-3}}{55} = 0,0017 \text{ A} / \text{см}^2;$$

Визначаємо відповідний струм корозії

$$-I_e = 0,0017 \times 0,0942 = 1,65 \times 10^{-4} \text{ A};$$

Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю

$$\begin{aligned}
I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} = \\
&= \frac{2 \times 0,06 \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{10,1}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 0,4}{10,1}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{10,1}\right)} + \right. \\
&+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{10,1}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 0,4}{10,1}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{10,1}\right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{10,1}\right)} - \\
&\left. \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 0,4}{10,1}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{10,1}\right)} \right) = 1,64 \times 10^{-4} \text{ A} \quad ;
\end{aligned}$$

Для співставлення результатів розраховуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії:

$$- i = 1,64 \times 10^{-4} / 0,0942 = 0,0015 \text{ A} / \text{cm}^2 ;$$

$$- K_{\text{ваз}} = 0,0015 \times 10^3 \times 10,26 = 15,39 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}} .$$

Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за розрахунковим значенням струму (запропонована математична модель), за ваговими показниками та безпосередніми замірами глибини корозії:

$$h_p = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_p \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 1,64 \times 10^{-4} \times 170 = 0,01 \text{ мм};$$

$$h_e = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_e \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,65 \times 10^{-4} \times 170 = 0,01 \text{ мм};$$

Зразок ТЗ

Визначаємо ваговий показник корозії по різниці ваги до і після корозійних досліджень за формулою

$$- K_{\text{ваг}} = \frac{m_o - m_1}{St} = \frac{0,0257}{0,095 \times 170} = 0,0015 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 15, \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Визначаємо ваговий показник корозії без врахування загальної корозії

$$- K_{\text{ваг}} = 15,0 - 0,001 \times 4 = 14,996 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Таким чином, доля корозійних втрат від роботи макрогальванопари складає, в відсотках

$$\frac{14,996 \times 100}{15,0} = 99,96\% .$$

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою

$$- i = \frac{14,996 \times 2 \times 2,68 \times 10^{-3}}{55} = 0,0014 \text{ A} / \text{см}^2;$$

Визначаємо відповідний струм корозії

$$- I_e = 0,0014 \times 0,095 = 1,3 \times 10^{-4} \text{ A};$$

Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю

$$\begin{aligned}
I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \\
&= \frac{2 \times 0,06 \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{11,3} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 0,4}{11,3}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{11,3} \right)} + \right. \\
&+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{11,3} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 0,4}{11,3}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{11,3} \right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{11,3} \right)} - \\
&\left. - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 0,4}{11,3}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{11,3} \right)} \right) = 1,36 \times 10^{-4} \text{ А} \quad ;
\end{aligned}$$

Для співставлення результатів розраховуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії

$$- i = 1,36 \times 10^{-4} / 0,095 = 0,00144 \text{ А} / \text{см}^2 ;$$

$$- K_{\text{ваз}} = 0,0014 \times 10^3 \times 10,26 = 14,36 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}} .$$

Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за розрахунковим значенням струму (запропонована математична модель), за ваговими показниками та безпосередніми замірами глибини корозії:

$$h_p = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_p \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 1,36 \times 10^{-4} \times 170 = 0,0083 \text{ мм};$$

$$h_e = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_e \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 1,3 \times 10^{-4} \times 170 = 0,0089 \text{ мм};$$

Зразок Т4

Визначаємо ваговий показник корозії по різниці ваги до і після корозійних досліджень за формулою

$$-K_{\text{ваг}} = \frac{m_o - m_1}{St} = \frac{0,0079}{0,046 \times 170} = 0,0010 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 10,0 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Визначаємо ваговий показник корозії без врахування загальної корозії

$$-K_{\text{ваг}} = 10 - 0,001 \times 1,8 = 9,99 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Таким чином, доля корозійних втрат від роботи макрогальванопари складає, в відсотках

$$\frac{9,99 \times 100}{10} = 99,97\% .$$

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою

$$-i = \frac{9,99 \times 2 \times 2,68 \times 10^{-3}}{55} = 0,00097 \text{ A} / \text{см}^2;$$

Визначаємо відповідний струм корозії

$$-I_e = 0,00097 \times 0,046 = 0,44 \times 10^{-4} \text{ A};$$

Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю

$$\begin{aligned}
I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} = \\
&= \frac{2 \times 0,06 \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{10,0}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 0,18}{10,0}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{10,0}\right)} + \right. \\
&+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{10,0}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 0,18}{10,0}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{10,0}\right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{10,0}\right)} - \\
&\left. \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 0,18}{10,0}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{10,0}\right)} \right) = 0,36 \times 10^{-4} \text{ A} \quad ;
\end{aligned}$$

Для співставлення результатів розраховуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії

$$- i = 0,36 \times 10^{-4} / 0,046 = 0,00065 \text{ A} / \text{cm}^2 ;$$

$$- K_{\text{ваз}} = 0,00065 \times 10^3 \times 10,26 = 6,67 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}} .$$

Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за розрахунковим значенням струму (запропонована математична модель), за ваговими показниками та безпосередніми замірами глибини корозії:

$$h_p = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_p \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,36 \times 10^{-4} \times 170 = 0,0022 \text{ мм};$$

$$h_e = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_e \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,44 \times 10^{-4} \times 170 = 0,0027 \text{ мм};$$

Зразок Т5

Визначаємо ваговий показник корозії по різниці ваги до і після корозійних досліджень за формулою:

$$- K_{\text{ваг}} = \frac{m_0 - m_1}{St} = \frac{0,09}{0,32 \times 170} = 0,00165 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 16,5 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Визначаємо ваговий показник корозії без врахування загальної корозії:

$$- K_{\text{ваг}} = 16,5 - 0,001 \times 10,0 = 16,49 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Таким чином, доля корозійних втрат від роботи макрогальванопари складає, в відсотках

$$\frac{16,49 \times 100}{16,5} = 99,94\%.$$

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою

$$- i = \frac{16,49 \times 2 \times 2,68 \times 10^{-3}}{55} = 0,0016 \text{ A/cm}^2;$$

Визначаємо відповідний струм корозії

$$- I_e = 0,0016 \times 0,32 = 5,14 \times 10^{-4} \text{ A};$$

Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю

$$\begin{aligned}
I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^5 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^5 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \\
&= \frac{2 \times 0,06 \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{22,0} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 1,0}{22,0}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{22,0} \right)} + \right. \\
&+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{22,0} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 1,0}{22,0}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{22,0} \right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{22,0} \right)} - \\
&\frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 1,0}{22,0}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{22,0} \right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{4 \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{22,0} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 4 \times 1,0}{22,0}}{4 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{22,0} \right)} + \\
&\left. \frac{1}{2} \times \frac{1}{5 \left(1 + \frac{3,14 \times 5 \times 0,134}{22,0} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 5 \times 1,0}{22,0}}{5 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 5 \times 0,134}{22,0} \right)} \right) = 5,16 \times 10^{-4} \text{ A} \quad ;
\end{aligned}$$

Для співставлення результатів розрахуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії

$$- i = 5,16 \times 10^{-4} / 0,32 = 0,00161 \text{ A} / \text{cm}^2 ;$$

$$- K_{\text{ваз}} = 0,00161 \times 10^3 \times 10,26 = 16,52 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}} .$$

Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за розрахунковим значенням струму (запропонована математична модель), за ваговими показниками та безпосередніми замірами глибини корозії:

$$h_p = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_p \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 5,16 \times 10^{-4} \times 170 = 0,031 \text{ мм};$$

$$h_e = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_e \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 5,14 \times 10^{-4} \times 170 = 0,031 \text{ мм};$$

Зразок Т6

Визначаємо ваговий показник корозії по різниці ваги до і після корозійних досліджень за формулою

$$-K_{\text{ваг}} = \frac{m_0 - m_1}{St} = \frac{0,064}{0,32 \times 170} = 0,00117 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 11,7 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Визначаємо ваговий показник корозії без врахування загальної корозії

$$-K_{\text{ваг}} = 11,7 - 0,001 \times 10,0 = 11,69 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Таким чином, доля корозійних втрат від роботи макрогальванопари складає, в відсотках

$$\frac{11,69 \times 100}{11,7} = 99,91\%$$

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою

$$-i = \frac{11,69 \times 2 \times 2,68 \times 10^{-3}}{55} = 0,00114 \text{ А/см}^2;$$

Визначаємо відповідний струм корозії

$$-I_e = 0,00114 \times 0,32 = 3,64 \times 10^{-4} \text{ А};$$

Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю

$$\begin{aligned}
I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \\
&= \frac{2 \times 0,06 \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{22,0} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 1,0}{22,0}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{22,0} \right)} + \right. \\
&+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{22,0} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 1,0}{22,0}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{22,0} \right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{22,0} \right)} - \\
&\left. \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 1,0}{22,0}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{22,0} \right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{4 \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{22,0} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 4 \times 1,0}{22,0}}{4 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{22,0} \right)} \right) = \\
&= 3,6 \times 10^{-4} \text{ А}
\end{aligned}$$

Для співставлення результатів розраховуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії

$$- i = 3,6 \times 10^{-4} / 0,32 = 0,00114 \text{ А/см}^2;$$

$$- K_{\text{ваг}} = 0,00114 \times 10^3 \times 10,26 = 11,69 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}}$$

Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за розрахунковим значенням струму (запропонована математична модель), за ваговими показниками та безпосередніми замірами глибини корозії:

$$h_p = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_p \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 3,6 \times 10^{-4} \times 170 = 0,022 \text{ мм};$$

$$h_e = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_e \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 3,64 \times 10^{-4} \times 170 = 0,022 \text{ мм};$$

Зразок Т7

Визначаємо ваговий показник загальної корозії сталі для Т7-Т10

$$K_{\text{ваг}} = \frac{m_o - m_1}{St} = \frac{0,0011}{0,28 \times 170} = 0,000023 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 0,23 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}}$$

Визначаємо ваговий показник корозії по різниці ваги до і після корозійних досліджень за формулою

$$- K_{\text{ваг}} = \frac{m_o - m_1}{St} = \frac{140,0 - 139,75}{0,28 \times 5328} = 0,00016 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 1,6 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Визначаємо ваговий показник корозії без врахування загальної корозії

$$- K_{\text{ваг}} = 1,6 - 0,23 = 1,37 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою 3.22

$$- i = \frac{1,37 \times 2 \times 2,68 \times 10^{-3}}{55} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ А/см}^2;$$

Визначаємо відповідний струм корозії

$$- I_e = 1,3 \times 10^{-4} \times 0,3111 = 0,37 \times 10^{-4} \text{ А};$$

Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю

$$\begin{aligned}
I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \\
&= \frac{2 \times (0,674 - 0,55) \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{15} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 0,15}{15}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{15} \right)} + \right. \\
&+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{15} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 0,15}{15}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{15} \right)} + \\
&\frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{15} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 0,15}{15}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{15} \right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{4 \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{15} \right)} - \\
&\left. - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 4 \times 0,15}{15}}{4 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{15} \right)} \right) = 0,35 \times 10^{-4} \text{ A} \quad ;
\end{aligned}$$

Для співставлення результатів розраховуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії

$$- i = 0,35 \times 10^{-4} / 0,28 = 1,25 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2 ;$$

$$- K_{\text{ваг}} = 1,25 \times 10^{-4} \times 10^3 \times 10,26 = 1,28 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}} .$$

Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за розрахунковим значенням струму (запропонована математична модель), за ваговими показниками та безпосередніми замірами глибини корозії:

$$h_p = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_p \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,35 \times 10^{-4} \times 5328 = 0,066 \text{ мм};$$

$$h_e = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_e \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,37 \times 10^{-4} \times 5328 = 0,07 \text{ мм};$$

Зразок Т8

Визначаємо ваговий показник корозії по різниці ваги до і після корозійних досліджень за формулою

$$-K_{\text{ваг}} = \frac{m_o - m_1}{St} = \frac{139,05 - 138,81}{0,28 \times 5328} = 0,00014 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 1,4 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Визначаємо ваговий показник корозії без врахування загальної корозії:

$$-K_{\text{ваг}} = 1,4 - 0,23 = 1,17 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Таким чином, доля корозійних втрат від роботи макрогальванопари складає, в відсотках

$$\frac{1,17 \times 100}{1,4} = 83,57\% .$$

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою

$$-i = \frac{1,17 \times 2 \times 2,68 \times 10^{-3}}{55} = 1,14 \times 10^{-4} \text{ A/см}^2;$$

Визначаємо відповідний струм корозії

$$-I_e = 1,14 \times 10^{-4} \times 0,28 = 0,32 \times 10^{-4} \text{ A};$$

Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю:

$$\begin{aligned}
I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} = \\
&= \frac{2 \times (0,674 - 0,55) \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{15}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 0,15}{15}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{15}\right)} + \right. \\
&+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{15}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 0,15}{15}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{15}\right)} + \\
&\frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{15}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 0,15}{15}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{15}\right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{4 \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{15}\right)} - \\
&\left. - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 4 \times 0,15}{15}}{4 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{15}\right)} \right) = 0,35 \times 10^{-4} \text{ A} \quad ;
\end{aligned}$$

Для співставлення результатів розраховуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії:

$$- i = 0,35 \times 10^{-4} / 0,28 = 1,25 \times 10^{-4} \text{ A} / \text{см}^2 ;$$

$$- K_{\text{ваз}} = 1,25 \times 10^{-4} \times 10^3 \times 10,26 = 1,28 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}} .$$

Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за розрахунковим значенням струму (запропонована математична модель), за ваговими показниками та безпосередніми замірами глибини корозії:

$$h_p = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_p \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,35 \times 10^{-4} \times 5328 = 0,066 \text{ мм};$$

$$h_e = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_e \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,32 \times 10^{-4} \times 5328 = 0,061 \text{ мм};$$

Зразок Т9

Визначаємо ваговий показник корозії по різниці ваги до і після корозійних досліджень за формулою

$$-K_{\text{ваг}} = \frac{m_o - m_1}{St} = \frac{140,12 - 139,86}{0,28 \times 5328} = 0,00015 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 1,5 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Визначаємо ваговий показник корозії без врахування загальної корозії:

$$-K_{\text{ваг}} = 1,4 - 0,23 = 1,27 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Таким чином, доля корозійних втрат від роботи макрогальванопари складає, в відсотках

$$\frac{1,27 \times 100}{1,4} = 83,57\% .$$

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою

$$-i = \frac{1,27 \times 2 \times 2,68 \times 10^{-3}}{55} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2;$$

Визначаємо відповідний струм корозії

$$-I_e = 1,23 \times 10^{-4} \times 0,28 = 0,32 \times 10^{-4} \text{ A};$$

Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю:

$$\begin{aligned}
I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} = \\
&= \frac{2 \times (0,674 - 0,55) \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{15}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 0,15}{15}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{15}\right)} + \right. \\
&+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{15}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 0,15}{15}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{15}\right)} + \\
&\frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{15}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 0,15}{15}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{15}\right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{4 \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{15}\right)} - \\
&\left. - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 4 \times 0,15}{15}}{4 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{15}\right)} \right) = 0,35 \times 10^{-4} \text{ A} \quad ;
\end{aligned}$$

Для співставлення результатів розраховуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії:

$$- i = 0,35 \times 10^{-4} / 0,28 = 1,25 \times 10^{-4} \text{ A} / \text{см}^2 ;$$

$$- K_{\text{ваз}} = 1,25 \times 10^{-4} \times 10^3 \times 10,26 = 1,28 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}} .$$

Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за розрахунковим значенням струму (запропонована математична модель), за ваговими показниками та безпосередніми замірами глибини корозії:

$$h_p = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_p \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,35 \times 10^{-4} \times 5328 = 0,066 \text{ мм};$$

$$h_e = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_e \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,34 \times 10^{-4} \times 5328 = 0,065 \text{ мм};$$

Зразок Т10

Визначаємо ваговий показник корозії по різниці ваги до і після корозійних досліджень за формулою

$$-K_{\text{ваг}} = \frac{m_o - m_1}{St} = \frac{142,08 - 141,82}{0,28 \times 5328} = 0,00015 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \times \text{год}} = 1,5 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Визначаємо ваговий показник корозії без врахування загальної корозії:

$$-K_{\text{ваг}} = 1,5 - 0,23 = 1,27 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}};$$

Таким чином, доля корозійних втрат від роботи макрогальванопари складає, в відсотках

$$\frac{1,27 \times 100}{1,4} = 83,57\% .$$

Відповідна швидкість корозії в струмових показниках визначалась за формулою

$$-i = \frac{1,27 \times 2 \times 2,68 \times 10^{-3}}{55} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2;$$

Визначаємо відповідний струм корозії

$$-I_e = 1,23 \times 10^{-4} \times 0,28 = 0,34 \times 10^{-4} \text{ A};$$

Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю:

$$\begin{aligned}
I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)} = \\
&= \frac{2 \times (0,674 - 0,55) \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{15}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 0,15}{15}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{15}\right)} + \right. \\
&+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{15}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 0,15}{15}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{15}\right)} + \\
&\frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{15}\right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 0,15}{15}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{15}\right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{4 \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{15}\right)} - \\
&\left. - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 4 \times 0,15}{15}}{4 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 4 \times 0,134}{15}\right)} \right) = 0,35 \times 10^{-4} \text{ A} \quad ;
\end{aligned}$$

Для співставлення результатів розраховуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії:

$$- i = 0,35 \times 10^{-4} / 0,28 = 1,25 \times 10^{-4} \text{ A} / \text{см}^2 ;$$

$$- K_{\text{ваз}} = 1,25 \times 10^{-4} \times 10^3 \times 10,26 = 1,28 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}} .$$

Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за розрахунковим значенням струму (запропонована математична модель), за ваговими показниками та безпосередніми замірами глибини корозії:

$$h_p = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_p \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,35 \times 10^{-4} \times 5328 = 0,066 \text{ мм};$$

$$h_e = \frac{12K}{\pi \times D \times a^2} \times I_e \times t = \frac{1,0424}{0,33 \times 7,874} \times 0,34 \times 10^{-4} \times 5328 = 0,065 \text{ мм};$$

Таким чином, отримана залежність, що дозволяє розрахувати глибину корозії стінки трубопроводу в пошкодженій зоні ізоляції при роботі

Продовж. дод. Г

макрогальванічних корозійних пар при сталому та періодичному перебуванні агресивного розчину в пошкодженій зоні. Підтверджено основну роль макрогальванічних пар в корозійних втратах в тріщинах. Доля корозії, що викликається роботою макрогальванічних пар в розчині 3% NaCl на досліджуваних зразках в даних умовах складала 93,57-99,97%.

Додаток Д

Таблиця Д-1 – Визначення коефіцієнта варіації відносної втрати площі ділянки сталевих трубопроводів

№ п/п	Сталевий фрагмент-зразок	Відносна втрата товщини стінки, $V = x_i$	\bar{x}_i	x_i^2
1	2	3	4	5
Товщина 6 мм				
1	T6.5.1	0,104	0,152	0,01
2	T6.5.2	0,093		0,0086
3	T6.5.3	0,102		0,01
4	T6.10.1	0,109		0,011
5	T6.10.2	0,124		0,015
6	T6.10.3	0,12		0,014
7	T6.15.1	0,165		0,027
8	T6.15.2	0,173		0,029
9	T6.15.3	0,183		0,033
10	T6.20.1	0,2		0,04
11	T6.20.2	0,227		0,051
12	T6.20.3	0,227		0,051
Σ		1,827	Σ	0,299
$D = \frac{\sum x_i^2 n_i}{n} - (\bar{x})^2 = \frac{0,299}{12} - 0,152^2 = 0,002; \sigma = \sqrt{D} = 0,043; V_v = \frac{\sigma}{\bar{x}} = \frac{0,043}{0,152} = 0,28$				
Товщина 8 мм				
13	T8.5.1	0,078	0,11	0,006
14	T8.5.2	0,078		0,006
15	T8.5.3	0,078		0,006
16	T8.10.1	0,132		0,017
17	T8.10.2	0,11		0,0121
18	T8.10.3	0,117		0,013
19	T8.15.1	0,121		0,015
20	T8.15.2	0,002		0,000004
21	T8.15.3	0,121		0,015
22	T8.20.1	0,165		0,027
23	T8.20.2	0,165		0,027
24	T8.20.3	0,17		0,0289
Σ		1,337	Σ	0,173
$D = \frac{\sum x_i^2 n_i}{n} - (\bar{x})^2 = \frac{0,173}{12} - 0,11^2 = 0,0019; \sigma = \sqrt{D} = 0,043; V_v = \frac{\sigma}{\bar{x}} = \frac{0,043}{0,11} = 0,39$				

Продовження табл. Д.1

1	2	3	4	5
товщина 16 мм				
25	T16.5.1	0,04	0,095	0,0016
26	T16.5.2	0,043		0,0018
27	T16.5.3	0,0398		0,0016
28	T16.10.1	0,079		0,006
29	T16.10.2	0,073		0,005
30	T16.10.3	0,085		0,0072
31	T16.15.1	0,115		0,013
32	T16.15.2	0,103		0,01
33	T16.15.3	0,115		0,013
34	T16.20.1	0,15		0,0225
35	T16.20.2	0,12		0,0144
36	T16.20.3	0,18		0,0324
Σ		1,14	Σ	0,1285
$D = \frac{\sum x_i^2 n_i}{n} - (\bar{x})^2 = \frac{0,1285}{12} - 0,095^2 = 0,0017; \sigma = \sqrt{D} = 0,041; V_v = \frac{\sigma}{\bar{x}} = \frac{0,041}{0,095} = 0,43$				

Додаток Е

**Приклад розрахунку допустимої глибини корозійних уражень ділянки
нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття**

Розрахуємо максимально допустиму глибину корозії для досліджуваної ділянки нафтопроводу категорії III, виготовленого із труб 530×9 (сталь 17Г1С, $R_2^H = 363,0$ МПа) та знаходиться під тиском 5,04 МПа. Внутрішній діаметр труби 700 мм.

За формулою (3) визначаємо допустиме кільцеве навантаження:

$$[\sigma_{кц}] = \frac{m}{0,9 \times k_n} \times R_2^H = \frac{0,9}{0,9 \times 1} \times 363 = 363 \text{ МПа}$$

За формулою (2) розраховуємо максимально допустиму глибину корозії:

$$[h] = \delta - \frac{pD_3}{2([\sigma_{кц}] + p)} = 9 - \frac{5,04 \times 530}{2(363 + 5,04)} = 9 - 8,35 = 5,37 \text{ мм}$$

Визначимо допустимий робочий тиск для ділянки нафтопроводу, що має корозійне стоншення $h = 3$ мм.

За формулою (5):

$$[p] = \frac{2[\sigma_{кц}] \times (\delta - h)}{D_n - 2(\delta - h)} = \frac{2 \times 363 \times (9 - 3,08)}{530 - 2(9 - 3,08)} = 8,17 \text{ МПа}$$

Таким чином, робочий тиск на досліджуваній ділянці нафтопроводу не повинен перевищувати 8,17 МПа.

Приклад застосування методики розрахунку допустимого тиску

Зробивши попередні розрахунки можливо здійснити оцінку довговічності ділянки нафтопроводу з корозійним пошкодженням стінки труби.

Наприклад, на досліджуваній ділянці виявлено два дефекти значного стоншення стінки глибиною 3 мм (25%) та 4 мм (33,3%). Тиск на ділянці нафтопроводу з першим дефектом – 5,04 МПа, з другим – 4,94 МПа.

Визначення величини допустимого стоншення стінки для кожної ділянки з дефектом:

Ділянка з першим дефектом:

$$[\varepsilon] = \left(1 - \frac{p \times D_3}{2\delta([\sigma_{кц}] + p)}\right) 100\% = \left(1 - \frac{5,04 \times 1220}{2 \times 12(363 + 5,04)}\right) \times 100 = 30,4\%$$

Ділянка з другим дефектом:

$$[\varepsilon] = \left(1 - \frac{p \times D_3}{2\delta([\sigma_{кц}] + p)}\right) 100\% = \left(1 - \frac{4,94 \times 1220}{2 \times 12(363 + 5,04)}\right) \times 100 = 31,8\%$$

Розраховуємо максимально допустиму глибину корозії для ділянки з другим дефектом:

$$[h] = \delta - \frac{pD_3}{2([\sigma_{кц}] + p)} = 12 - \frac{4,94 \times 1220}{2(363 + 4,94)} = 12 - 8,19 = 3,81 \text{ мм}$$

1). Величина стоншення стінки труби для ділянки з першим дефектом знаходиться в допустимих межах. Необхідний контроль за товщиною стінки з періодичністю 2 рази на рік.

2). Стоншення стінки на ділянці, що містить другий дефект перевищує допустиму величину – 31,8%. Рекомендується встановити захисну муфту або знизити робочий тиск на ділянці до значення (за формулою (5)) з подальшим контролем за товщиною стінки труби 2 рази на рік:

$$[p] = \frac{2[\sigma_{кц}] \times (\delta - h)}{D_n - 2(\delta - h)} = \frac{2 \times 363 \times (12 - 4)}{1220 - 2(12 - 4)} = 4,82 \text{ МПа}$$

Додаток Ж

Розрахунок залишкового ресурсу ділянки магістрального нафтопроводу

Таблиця Ж-1

Вихідні дані для розрахунку

Параметр	Позначення	Одиниці вимірювання	Значення
Зовнішній діаметр нафтопроводу	D_3	мм	530
Товщина стінки нафтопроводу	δ	мм	9
Границя міцності матеріалу труби	σ	МПа	
Робочий тиск в нафтопроводі	p	МПа	5,04
Різниця потенціалів гальванопари	ΔE	мВ	0,06
Термін експлуатації нафтопроводу	t_e	рік	15
Площа корозійно ураженої ділянки	a	см ²	0,0024
Розрахункові значення			
Допустиме кільцеве напруження	σ	МПа	363
Струм корозії гальванопари	I	А/см ²	$0,88 \times 10^{-4}$
Швидкість корозії гальванопари	i_g	мм/год	$3,17 \times 10^{-5}$
Швидкість корозії гальванопари	i_g	мм/рік	0,27
Розрахункове значення глибини корозії на момент обстеження	h	мм	4,05
Значення допустимого тиску при дефекті на момент обстеження	$[p]$	МПа	8,17
Значення допустимої товщини стінки	$[h]$	мм	5,37
Залишковий ресурс-1	T	рік	20,94-15=5,94 років
Залишковий ресурс-2	T	рік	19,88- 15=4,88 років

1. Знаходимо струм корозії за розробленою математичною моделлю

$$\begin{aligned}
 I_p &= \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \frac{2 \times (E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{1}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{\cos 2 \frac{\pi k a}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c} \right)} = \\
 &= \frac{2 \times (0,635 - 0,575) \times 0,067}{3,14} \times \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{1 \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{10,5} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 1 \times 0,3}{10,5}}{1 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 1 \times 0,134}{10,5} \right)} + \right. \\
 &+ \frac{1}{2} \times \frac{1}{2 \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{10,5} \right)} - \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 2 \times 0,3}{10,5}}{2 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 2 \times 0,134}{10,5} \right)} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{3 \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{10,5} \right)} - \\
 &\left. \frac{1}{2} \times \frac{\cos 2 \frac{180 \times 3 \times 0,3}{10,5}}{3 \times \left(1 + \frac{3,14 \times 3 \times 0,134}{10,5} \right)} \right) = 0,88 \times 10^{-4} \text{ A} \quad ;
 \end{aligned}$$

2. Для співставлення результатів розраховуємо швидкість корозії та ваговий показник корозії

$$i = 0,88 \times 10^{-4} / 0,076 = 0,0011 \text{ A} / \text{cm}^2 ;$$

$$K_{\text{ваг}} = 0,0011 \times 10^3 \times 10,26 = 11,28 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \times \text{год}} .$$

3. Визначаємо глибину корозії ділянки сталевого нафтопроводу в тріщині ізоляційного покриття за запропонованою моделлю розрахунку глибини електрохімічної корозії:

$$h_p = \frac{12K}{3,14 \times D \times a^2} \times I_p \times t = 0,401 \times 0,88 \times 10^{-4} \times 170 = 0,0054 \text{ мм} = 0,27 \text{ мм} / \text{рік} ;$$

За 15-річний термін експлуатації глибина корозії складає 4,05 мм.

4. Розраховуємо тривалість часу до утворення корозійної виразки:

$$t = \frac{0,08 \times h \times \pi \times D \times a^2}{K \times I} = \frac{0,08 \times 0,405 \times 3,14 \times 7,87 \times 0,0024}{1,0424 \times 0,88 \times 10^{-4}} = 20,94 \text{ років}$$

5. Розраховуємо залишковий ресурс нафтопроводу:

$$T = t - t_g = 20,94 - 15 = 5,94 \text{ років}$$

6. Визначаємо допустиме кільцеве напруження:

$$[\sigma_{кц}] = \frac{m}{0,9 \times k_n} \times R_2^H = \frac{0,9}{0,9 \times 1} \times 363 = 363 \text{ МПа}$$

7. Розраховуємо максимально допустиму глибину корозії:

$$[h] = \delta - \frac{pD_3}{2([\sigma_{кц}] + p)} = 9 - \frac{5,04 \times 530}{2(363 + 5,04)} = 12 - 8,35 = 5,37 \text{ мм}$$

8. Визначимо допустимий робочий тиск для ділянки нафтопроводу, що має корозійне стоншення $h = 3$ мм.

9. Визначаємо залишковий ресурс нафтопроводу перевірним методом:

$$T = \frac{[h]}{i} - t_g = \frac{5,37}{0,27} - 15 = 19,88 - 15 = 4,88 \text{ років}$$

$$[p] = \frac{2[\sigma_{кц}] \times (\delta - h)}{D_n - 2(\delta - h)} = \frac{2 \times 363 \times (9 - 3,08)}{530 - 2(9 - 3,08)} = 8,17 \text{ МПа}$$

Таким чином, робочий тиск на досліджуваній ділянці нафтопроводу не повинен перевищувати 8,17 МПа.

Результати розрахунків залишкового ресурсу нафтопроводу за запропонованими автором залежностями співпадають з розрахунками за існуючими методиками з відносною похибкою 17%.

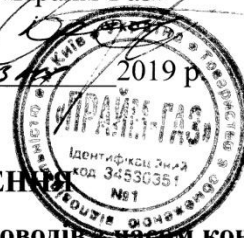
Додаток К

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ТОВ «Прайм-Газ»

Ободоник Є.М.

«11» березня 2019 р.

**ДОВІДКА ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ**

способу прогнозування розвитку корозії трубопроводів з часом контакту металевих труб з агресивним електролітом неруйнівним способом

Даною довідкою підтверджується, що результати способу неруйнівного контролю процесів корозії металевих конструкцій об'єктів транспортування вуглеводневої сировини, запропонованої Степовою О.В. к.т.н., доцентом кафедри прикладної екології Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка рекомендовано і успішно застосовано на підприємстві ТОВ Прайм-газ.

За результатами науково-практичного дослідження, встановлено наступне:

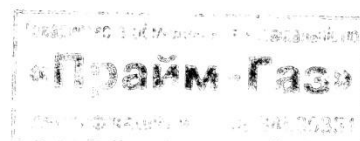
- експериментальні дослідження показали, що головну роль у корозійних процесах на сталевому трубопроводі в тріщинах ізоляційних покриттів при попаданні в них агресивних розчинів відіграє робота макрогальванічних пар «метал трубопроводу в тріщині – метал трубопроводу під ізоляційним покриттям». Струм даних гальванопар є універсальним показником для розрахунку залишкової товщини стінки у тріщинах ізоляційного покриття;
- розв'язана задача моделювання електрохімічної корозії сталі трубопроводу у тріщині ізоляційного покриття при дії агресивного по відношенню до металу трубопроводу електролітичного середовища, яка зводиться до визначення стаціонарного електрополя, що виникає при роботі макрогальванопари з анодом на ділянці трубопроводу у тріщині й катодом на ділянці трубопроводу під ізоляційним покриттям. Перевагою даної моделі є можливість прогнозування розвитку корозії за часом незалежно від хімічного складу агресивного електроліту, можливості отримання необхідних

розрахункових параметрів на конструкціях, що експлуатуються, неруйнівним способом.

ТОВ Прайм-газ в теперішній час використовує запроповану Степовою О.В. методику розрахунку залишкової товщини стінки ділянки газопроводу з тріщинами в ізоляційному покритті при дії агресивного електролітичного середовища.

Директор з виробництва ТОВ «Прайм-Газ»  Мотречко Б.О.

11.03.2019р.





«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової та міжнародної роботи, к.т.н. доц.

С. П. Сівіцька

2019 р.

Довідка

про впровадження методики неруйнівного методу контролю процесів корозії металевих конструкцій об'єктів транспортування нафти при виконанні наукової держбюджетної роботи
(номер державної реєстрації: 0117U003086)

Даною довідкою підтверджується, що результати методики неруйнівного методу контролю процесів корозії металевих конструкцій об'єктів транспортування нафти, запропонованого Степовою О.В. к.т.н., доцентом кафедри прикладної екології Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка рекомендовано і успішно застосовано при виконанні держбюджетної наукової роботи «Ефективні конструктивно-технологічні рішення об'єктів транспортування та зберігання нафти і нафтопродуктів у складних інженерно-геологічних умовах». Керівник роботи: доктор технічних наук, професор Винников Ю.Л. Номер державної реєстрації: 0117U003086.

За результатами досліджень розв'язана задача моделювання електрохімічної корозії трубопроводу у тріщині ізоляційного покриття при дії агресивного по відношенню до металу трубопроводу електролітичного середовища, яка зводиться до визначення стаціонарного електрополя, що виникає при роботі макрогальванопари з анодом на трубопроводі у тріщині й катодом на трубопроводі під ізоляційним покриттям. Перевагою моделі є можливість прогнозування розвитку корозії за часом незалежно від хімічного складу агресивного електроліту.

Науковий керівник роботи,
в.о. директора навчально-наукового
інституту нафти і газу,
д.т.н., професор

Ю.Л. Винников

Начальник НДЧ,
к.т.н.,

Ю.В. Чурса

Доцент кафедри прикладної
екології та природокористування, к.т.н.

О.В. Степова

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор науково-технічного центру

Полтавського відділення

Інженерної Академії України

Інженерно-технічний проф., к.т.н. Ю.С. Голік

2019 р.



АКТ

впровадження методики прогнозування розвитку корозії нафтопроводів з часом контакту металевих труб з агресивним електролітом неруйнівним способом

Комісія у складі: дійсного члена Інженерної Академії України, к.т.н., професор Голіка Ю.С., дійсного члена Інженерної Академії України, к.т.н., доцента Ілляш О.Е., члена-кореспондента Інженерної Академії України, к.т.н., доцента Бредуна В.І. відзначає, що за результатами науково-практичного дослідження, проведених к.т.н., доцентом Степовою О.В. встановлено наступне:

- експериментальні дослідження показали, що головну роль у корозійних процесах на сталевому нафтопроводі в тріщинах ізоляційних покриттів при попаданні в них агресивних розчинів відіграє робота макрогальванічних пар «метал нафтопроводу в тріщині – метал нафтопроводу під ізоляційним покриттям». Струм даних гальванопар є універсальним показником для розрахунку залишкової товщини стінки у тріщинах ізоляційного покриття;
- розв'язана задача моделювання електрохімічної корозії сталі нафтопроводу у тріщині ізоляційного покриття при дії агресивного по

відношенню до металу нафтопроводу електролітичного середовища, яка зводиться до визначення стаціонарного електрополя, що виникає при роботі макрогальванопари з анодом на ділянці нафтопроводу у тріщині й катодом на ділянці нафтопроводу під ізоляційним покриттям. Перевагою даної моделі є можливість прогнозування розвитку корозії за часом незалежно від хімічного складу агресивного електроліту, можливості отримання необхідних розрахункових параметрів на конструкціях, що експлуатуються, неруйнівним способом. Розбіжність результатів експериментальних даних і розрахованих за запропонованою математичною моделлю в середньому складала 11%.

Науково-технічний центр Полтавського відділення Інженерної Академії України в теперішній час використовує запроповану Степовою О.В. методику розрахунку залишкової товщини стінки ділянки нафтопроводу з тріщинами в ізоляційному покритті при дії агресивного електролітичного середовища.

Дійсний член Інженерної
Академії України,
к.т.н., професор



Ю.С. Голік

Дійсний член Інженерної
Академії України,
к.т.н., доцент



О.Е. Ілляш

Член-кореспондент Інженерної
Академії України,
к.т.н., доцент



В.І. Бредун

Доцент кафедри прикладної екології
та природокористування
Полтавського національного технічного
університету імені Юрія Кондратюка, к.т.н



О.В. Степова

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з науково-педагогічної
та навчальної роботи
Полтавського національного
технічного університету імені Юрія
Кондратюка

д.т.н., доц. Коробко Б.О.



« » _____ 2019р.

АКТ

впровадження у навчальний процес підготовки бакалаврів та магістрів результатів науково-практичного дослідження Степової О.В.

Ми, що нижче підписалися, в.о. директора навчально-наукового інституту нафти і газу, д.т.н., професор Винников Ю.Л., в.о. завідувача кафедри прикладної екології та природокористування к.т.н., доцент Ілляш О.Е., доцент кафедри прикладної екології та природокористування, к.т.н., доцент Степова О.В. склали цей акт у тому, що у Полтавському національному технічному університеті імені Юрія Кондратюка проведено впровадження науково-практичних результатів розрахунку залишкової товщини стінки нафтопроводу в тріщинах ізоляційних покриттів за умов впливу агресивного середовища:

- на лекційних та практичних заняттях з навчальної дисципліни «Техноекологія» підготовки бакалаврів за спеціальностями 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища»;
- на лекційних та практичних заняттях з навчальної дисципліни «Моделювання та прогнозування стану довкілля» підготовки бакалаврів за спеціальностями 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища»;
- на лекційних та практичних заняттях з навчальної дисципліни «Системний аналіз якості навколишнього середовища» підготовки магістрів за спеціальностями 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища».

У програмі навчальних дисциплін використані наступні основні елементи науково-практичного дослідження: закономірності та особливості впливу параметрів системи "металл-ізоляція-грунт" на швидкість корозійних процесів зовнішньої стінки сталевих нафтопроводів; закономірності розвитку та протікання корозійних процесів при експлуатації сталевих нафтопроводів; аналіз наявних математичних моделей електрохімічної корозії сталі нафтопроводу при дії агресивних електролітичних розчинів в експлуатаційних умовах; розроблені нові фізичні та математичні моделі локальної електрохімічної корозії сталі нафтопроводу в тріщинах ізоляційного покриття при дії агресивних електролітичних розчинів, яка базується на реальних параметрах, отриманих неруйнівним методом при обстеженні конструкцій.

Результатом впровадження в науково-навчальний процес матеріалів дисертаційного дослідження є підвищення ефективності наукової роботи студентів, що забезпечило високу якість підготовки фахівців, а також результативність участі у Всеукраїнських конкурсах студентських наукових робіт за тематикою, пов'язаною з екологічною безпекою.

В.о. директора навчально-наукового
Інституту нафти і газу, д.т.н., професор



Ю.Л. Винников

В.о. завідувача кафедри прикладної
екології та природокористування,
к.т.н., доцент



О.Е. Ілляш

Доцент кафедри прикладної екології
та природокористування, к.т.н., доцент



О.В. Степова