

О.В. Степова, д.т.н., доц., доцент кафедри прикладної екології та природокористування
Національний університет
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Україна
М.Д. Гомеля, д.т.н., професор, завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ТЕХНОЛОГІЇ ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ ПРИ ТРАНСПОРТУВАННІ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

Анотація. Розробка ефективних засобів захисту металів від корозії в агресивних середовищах, що містять воду, нафтопродукти, карбонові кислоти і мінеральні солі є актуальним і практично важливим завданням охорони навколишнього середовища та економічного розвитку країни. Для боротьби з корозією використовують корозійно-стійкі сплави, що вимагає великих витрат і не є достатньо надійним засобом, і інгібітори корозії, які потрібно постійно вдосконалювати і коригувати склад. Головним недоліком високоефективних інгібіторів на основі алкілімідазолінів, суміші алкілімідазолінів з алкілпіридіновими і / або четвертинними амонійними сполуками розчинними в середовищі метанолу є високі ціни при відносно великих їх витратах в корозійні середовища. У роботі проведено дослідження по синтезу екологічно і економічно прийнятних інгібіторів корозії сталі в водах з різним рівнем мінералізації. Показано, що при підвищенні рівня мінералізації води відбувається зростання корозійної активності водних середовищ по відношенню до вуглецевої сталі. Наявність вуглекислого газу, сірководню або карбонових кислот призводять до підкислення водо-нафтових сумішей в результаті чого спостерігається підвищення швидкості корозії сталі. Досліджено ефективність синтезованих інгібіторів на основі масла і поліетиленполіамін, що містять імідазолінів. Отримано залежність, яка дозволяє розрахувати глибину корозії ділянки сталевого трубопроводу в тріщині ізоляційного покриття при роботі макрогальванічної корозійної пари і постійне перебування агресивного розчину в тріщині.

Ключові слова: інгібітор корозії, імідазолін, мінералізовані води, оптимальна доза, швидкість корозії, залишковий ресурс

Stepova O., Doctor of Technical Sciences, Associate Professor
National University "Yuri Kondratyuk Poltava Polytechnic"
Gomelya N., Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department
Department of Ecology and Technology of Plant Polymers
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGIES IN THE TRANSPORTATION OF HYDROCARBONS

Abstract. The development of effective means of protecting metals from corrosion in aggressive environments containing water, petroleum products, carboxylic acids and mineral salts is an urgent and practically important task of environmental protection and economic development of the country. To combat corrosion, corrosion-resistant alloys are used, which require high costs and are not a sufficiently reliable tool, and corrosion inhibitors, which need to be constantly improved and adjusted their composition. The main disadvantage of highly effective inhibitors based on alkylimidazolines, a mixture of alkylimidazolines with alkylpyridinium and / or Quaternary ammonium compounds soluble

in methanol is high prices at relatively high costs in the corrosive environment. The study on the synthesis of environmentally and economically acceptable steel corrosion inhibitors in waters with different levels of mineralization. It is shown that with increasing level of water mineralization there is an increase in the corrosion activity of aqueous media in relation to non-alloy steel. The presence of carbon dioxide, hydrogen sulfide or carboxylic acids lead to acidification of water-oil mixtures, resulting in an increase in the rate of corrosion of steel. The effectiveness of synthesized oil-based inhibitors and polyethylene polyamines containing imidazolines was studied. The dependence is obtained, which allows to calculate the depth of corrosion of the section of the steel pipeline in the crack of the insulating coating during the operation of the macro galvanic corrosion pair and the constant presence of the aggressive solution in the crack.

Keywords: *corrosion inhibitor, imidazoline, mineralized water, optimal dose, corrosion rate, residual life*

Вступ. 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 витoku нафтопродуктів, можливих пожеж, вибухів тощо. За результатами аналізу сучасного стану науково-технічних досягнень з питань шкідливого впливу на довкілля внаслідок аварійних витоків 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 технологій запобігання забрудненню довкілля, неузгодженість методик оцінювання залишкового ресурсу, застосування неефективних інгібіторів унеможливорює запобігання забрудненню довкілля та призводить до підвищення екологічної небезпеки нафтопроводів. Розроблення заходів, що запобігають або зменшують випадки розгерметизації сталевих нафтопроводів через корозійні процеси дозволить суттєво підвищити екологічну безпеку при експлуатації нафтотранспортної мережі.

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.

Мета роботи. Робота присвячена вирішенню актуальної наукової проблеми розроблення заходів 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.

Методика 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 сталевих нафтопроводів 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.

Економічні збитки від руйнування обладнання та трубопроводів спричинені корозією металів є суттєвими. Особливо значними вони є у видобувній промисловості внаслідок втрат цінних компонентів. Крім того, вони є причиною значних економічних збитків при попаданні в довкілля нафти та нафтопродуктів, токсичних хімічних речовин, високо мінералізованих та забруднених вод.

В роботі розглянуто дві групи заходів, які достатньою мірою можуть запобігти розгерметизації нафтопроводів внаслідок корозійних руйнувань: використання інгібіторів корозії металу – для запобігання внутрішньої корозії, та розрахунок залишкового ресурсу ділянки нафтопроводу при перебігу електрохімічної корозії на зовнішній поверхні нафтопроводу.

На першому етапі досліджень з'ясовано, що визначення ефективності як інгібіторів корозії відомих речовин у високоагресивних водних середовищах, розроблення доступних дешевих нових реагентів, що надійно захищають метали від корозії є тими напрямками досліджень, які дозволяють вирішити багато проблем, пов'язаних з корозією. Переваги від застосування високоефективних реагентів у водо циркуляційних системах досить значні. При їх використанні можна створювати безстічні водо циркуляційні системи [1]. Застосування пасиваційних інгібіторів у водопровідних мережах, таких як оксиетилендифосфонові кислоти в присутності іонів цинку дозволило значно знизити корозійну активність води щодо сталі [2]. Крім того, даний реагент забезпечував високу стабільність води щодо осадо відкладень. Високу ефективність при боротьбі з корозією забезпечували і інші композиції на основі фосфонових кислот [3]. Вони також були ефективними інгібіторами осадковідкладень. Інгібітори-бактерициди [4] крім хімічної корозії дозволяють вирішувати проблеми боротьби з біокорозією та біообростанням у водопровідних мережах.

Проте ефективність інгібіторів залежить від умов використання, хімічного складу води, її аерації [5]. А ефективні інгібітори є досить дорогими, а сировина для їх виготовлення є важкодоступною на Україні.

На сьогодні інгібітори корозії металів пасиваційного типу, значна частина яких фосфонові кислоти, добре зарекомендували себе і як стабілізатори накипоутворення, практично не досліджені в корозійних процесах у високомінералізованих водах. Практично не вивчені інгібітори сульфонатного типу. Не досліджені процеси їх синтезу. Те ж стосується інгібіторів на основі етаноламіну, що містять фосфонатні групи. Метою даної роботи було визначення впливу рівня мінералізації води на її корозійну активність, на ефективність інгібіторів корозії, створення нових високоефективних інгібіторів корозії та оцінювання відомих реагентів як інгібіторів корозії у водних середовищах із різним рівнем мінералізації.

У роботі були використані відомі та синтезовані реагенти. Серед синтезованих реагентів були диметилсульфонатфосфіату натрію (ДМСФН) та нітрилоксиетилендиметилфосфонові кислоти. Як відомі реагенти були використані оксиетилендифосфонові кислоти (ОЕДФК), нітрилтриметилфосфонові кислоти (НТМФК) та їх натрієві солі, а також тіокарбамід, 1, 2, 3 бензотриазол, бензімідазол, п-диметиламінобензойна кислота та тіосемінарибазид. Як середовище використовували модельні розчини, водопровідну та артезіанську води. Для вимірювання корозійної активності води як без інгібіторів, так і при їх використанні застосовано метод гравіметрії.

За результатами теоретичних та експериментальних досліджень встановлено, що швидкість корозії нелегованої та нержавіючої сталі підвищується із зростанням ступеня мінералізації 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 у 2 рази [6].

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 діетилентріаміну 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 [7].

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.

На другому етапі досліджень щодо запобігання розгерметизації нафтопроводів розглянуто трубопровід, який пролягає у ґрунті та знаходиться в корозійноагресивних умовах. Практично жодне ізоляційне покриття не забезпечує повного захисту підземного трубопроводу, що пояснюється дефектами в самому покритті, через що між трубою й електролітом устанавлюється електрохімічний контакт.

Крім того, часом ізоляційне покриття втрачає свої захисні властивості, тобто відбуваються процеси його деградації. Фактичний ресурс служби полімерних стрічкових ізоляційних матеріалів складає 8-12 років. В багатьох публікаціях оглядового характеру [8] показано, що в 70% випадків причиною корозії підземних магістральних трубопроводів є порушення однорідності (руйнування) ізоляційних покриттів. Як тільки встановлено факт порушення покриття, виникає питання оцінки залишкового ресурсу конструкції у зв'язку з корозією труби та зменшенням товщини її стінки.

Тож саме питанню розрахунку ступеня корозійного пошкодження ділянки трубопроводу, а саме визначення глибини корозії внаслідок протікання електрохімічної корозії, присвячено даний розділ статті.

На підземних трубопроводах з ділянками, де порушена ізоляція, суттєво змінюються анодні і катодні поляризаційні характеристики сталі і, як наслідок, потенціали сталі в цих місцях. Такі ділянки значно впливають на розвиток корозії трубопроводу, утворюючи умови для виникнення макрокорозійних пар. Зважаючи на те, що експлуатація нафтопроводу з ділянками, де порушена ізоляція пов'язана з електрохімічною корозією металу трубопроводу, увага при обстеженні трубопроводу повинна приділятися визначенню характеристик корозійного процесу. Струм даних гальванопар є універсальним показником для розрахунку втрат металу в тріщинах.

Ізоляційне покриття, як капілярно-пористий матеріал, є провідником 2-го роду, тому процес корозії сталі в ньому можливо розглядати з позицій звичайної електрохімічної корозії металів в електролітах. У більшості випадків, до яких можливо віднести і корозію трубопроводу в тріщині, переважає гетерогенний механізм руйнування металу, при якому окремі ділянки поверхні металу є катодами (трубопровід під шаром ізоляції), а інші – анодами (трубопровід в тріщині).

В даній постановці задача з електрохімічної корозії ділянки трубопроводу 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.

Основною характеристикою електрополя є потенціал, за яким можливо знайти щільність корозійного струму.

Розглянемо електричне поле біля гетерогенного електроду, модель якого складається із 2-х ділянок довільної ширини, котрі відрізняються стаціонарними потенціалами. Локальний корозійний елемент представлений ділянкою з трубопроводу під ізоляційним покриттям (катод) і ділянкою з трубопроводом в тріщині під електролітом (анод).

Визначення розподілу потенціалу електричного поля у даному випадку може бути

зведено до вирішення двохмірного рівняння Лапласа.

Рішення рівняння при визначених граничних умовах отримано методом Ейлера-Фур'є та має вид:

$$\begin{aligned} \varphi(x, y) &= \frac{a(E_a - E_k) + cE_k}{c} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2(E_a - E_k)}{\pi k \left(1 + \frac{\pi k}{c} L\right)} \sin \frac{\pi k}{c} a \cos \frac{\pi k}{c} x e^{-\frac{\pi k}{c} y} = \\ &= \frac{a(E_a - E_k) + cE_k}{c} + \frac{2(E_a - E_k)}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\pi k}{c} a}{\left(1 + \frac{\pi k}{c} L\right) k} \cos \frac{\pi k}{c} x e^{-\frac{\pi k}{c} y}. \end{aligned} \quad (1)$$

враховуючи, що $i = -\gamma \left(\frac{d\varphi}{dy} \right)_{y=0}$ отримаємо рівняння для визначення розподілу щільності струму по поверхні одного локального елемента:

$$i(x) = \frac{2(E_a - E_k) \gamma}{c} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\pi k a}{c} \cos \frac{\pi k x}{c}}{k \left(1 + \frac{\pi k L}{c}\right)}. \quad (2)$$

Таким чином, розв'язане питання моделювання електрохімічної корозії сталі в тріщині ізоляційного покриття при дії агресивного по відношенню до металу електролітичного середовища, котра зводиться до визначення стаціонарного електричного поля гетерогенного електроду. Перевагою даної моделі є можливість прогнозування розвитку корозії за часом, що є важливим при визначенні залишкового ресурсу конструкції.

Товщина стінки труби є одним з основних параметрів, який впливає на залишковий ресурс конструкції. Зміна товщини трубопроводу призводить до зміни розподілу напружень на ділянці трубопроводу та сприяє розвитку екологічно небезпечних ситуацій. Товщина стінки труби залежить від робочого тиску навантажень, структурних характеристик і запасу міцності, що включає допуск на рівномірну корозійну втрату.

Для розрахунку глибини корозії ділянки трубопроводу при сталому перебуванні агресивного електролітичного розчину в зоні пошкодженої ізоляції розглянуто динаміку глибини корозії h трубопроводу під час роботи гальванічного елемента «трубопровід з пошкодженою ізоляцією – трубопровід під ізоляційним покриттям»:

$$h = \frac{12 KI}{\pi \times D \times a^2} t \quad (3)$$

де V – об'єм прокородованого металу в тріщині, см^3 ; D_0 – початковий діаметр арматурного стрижня, см ; K – електрохімічний еквівалент, г/А год ; t – час корозії, год ; $7,87$ – питома вага щільність металу арматури, г/см^3 ; I – сила струму гальванопари, А ; a_y – довжина ділянки трубопроводу під тріщиною в ізоляційному покритті, що підлягає ураженню, см .

Тож з врахуванням (6) із формули (7) маємо

$$h = \frac{12 K}{\pi \times D \times a^2} \left(\frac{2(E_a - E_k) \gamma}{\pi} \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2 \frac{\pi k \alpha}{c}}{2 \kappa \left(1 + \frac{\kappa \pi L}{c}\right)} \right) t \dots \dots \dots (4)$$

де K – електрохімічний коефіцієнт металу, що визначається за формулою $K = \frac{A}{F \times U}$, $K = M / F = 55,847 / 2 \cdot 26,80139 = 1,04186 \text{ г/А} \cdot \text{год}$. (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.

Експериментальні дослідження на малих сталевих трубах розрахунку глибини корозії сталевого трубопроводу при протіканні електрохімічної корозії в тріщині ізоляційного покриття показали, що прямі корозійні випробування узгоджуються з розрахунковими за значеннями струму макрогальванопари.

Основними параметрами, які впливають на глибину корозійного пошкодження ділянки нафтопроводу є розміри анодно-катодних ділянок та характеристики перебігу електрохімічної корозії [10]. Результати дослідження залежності глибини корозії від часу та розмірів анодної ділянки наведені на рис. 1.

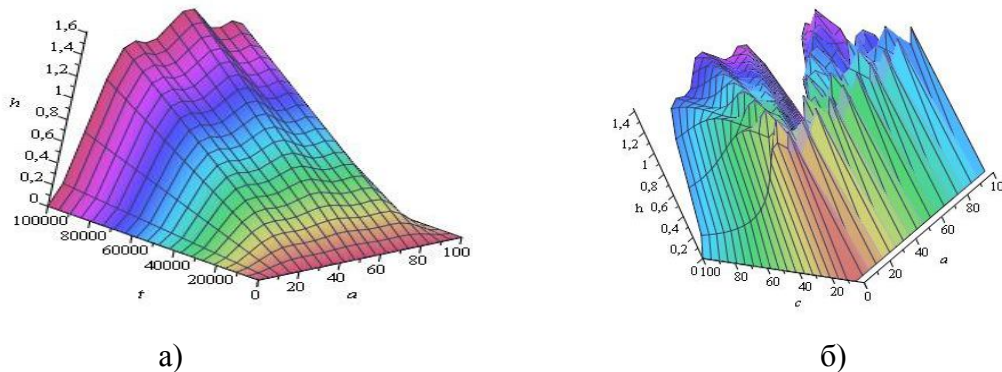


Рисунок 1. Поверхня відгуку глибини корозії від часу (а) та розмірів (б) анодної ділянки

Аналіз отриманої 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.

6. Висновки. 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.

Практичне значення одержаних результатів роботи полягає у створенні схеми синтезу диметилсульфонатфосфіату натрію та нітрилоксиетилдиметилфосфінової кислоти із доступних реагентів, що є екологічно та економічно вигідними; у розробленні методики визначення залишкового ресурсу дає можливість раціонально планувати необхідні ремонтні роботи.

Література

1. Пуришкевич В.М. *Водоподготовка оборотных промышленных вод безсточной системы водообеспечения*. Мир техн. и технол. 2003. №6. с. 68 – 69.
2. Ковальчук А.П. *Результат применения ингибитора накипеобразования и коррозии ОЭДФ-цинк в системе теплоснабжения Ростовской ТЭЦ-2*. Пром. Энерг. 2004. №11. с. 34 – 35.
3. Кузнецов Ю.И. *Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов*. Защита металлов. 2002. Т.38№2. С. 122 – 131
4. Куц А.В, Гомеля Н.Д., Ставская С.С. *Новый фосфорорганический ингибитор коррозии с бактерицидным действием для водооборотных систем охлаждения*. Химия и технология воды. 2004. 26. № 1. С. 89–94.
5. Кузнецов Ю.И. *Современное состояние теории ингибирования коррозии*

металлов. *Защита металлов*. 2002. Т. 38. №2. С. 122 – 131.

6. N. Gomelya, I. Trus, O. Stepova, O. Kyryliuk, O. Hlushko *Synthesis of high-effective steel corrosion inhibitors in water-oil composition Eastern-european journal of technologies, industrial and technology system*. №1/6(103).2020) P. 6-11

7. Гомеля М.Д., Степова О.В., Камаев 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.

8. A.I. Elizarov, V.V. Zhurav *About Some Aspects of Slot-Hole Corrosion. Physics and chemistry of solid state*. 2008. Vol. 9. No 3. P. 635-638

9. 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*. 2017. Vol. 2, No 1 (86), 15-20. URL: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/96425>

10. 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