

Виробничий досвід

УДК 622.4.076:620.197.6

ПІДВИЩЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТА НАДААННЯ БІОСТІЙКОСТІ ЗАХИСНИМ ІЗОЛЯЦІЙНИМ ПОКРИТТЯМ НА БІТУМНО-ПОЛІМЕРНІЙ ОСНОВІ

Є.І. Крижанівський, М.С. Полутренко, Я.Т. Федорович

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42353,
e-mail: n o @ n i n g . e d u . u a

Проведено дослідження з розробки рецептур нових композицій модифікованих праймерів та мастик на бітумно-полімерній основі з участю інгібіторів корозії та вивчено їх характеристики. Визначено фізико-механічні показники модифікованих ізоляційних покриттів з участю біоцидів різної композиції, які є біостійкими до бактерій-деструкторів захисних покриттів: вуглеводнеокиснювальних і сульфатредуючих. Визначено якісний та кількісний склад бактерій, виділених з пошкоджених бітумних покриттів, відібраних на трасі магістрального газопроводу «Пасична-Долина». Виявлено ділянки траси з корозійноактивними ґрунтами, де можливий розвиток мікробіологічної корозії з участю сульфатредуючих бактерій. Проведено промислові випробування ізоляційного покриття в трасових умовах на основі бітумно-полімерної мастики МБПІМІ-Д-1 в умовах УМГ «Прикарпаттрансгаз».

Ключові слова: інгібітори, праймер, покриття, адгезія, бітумно-полімерна мастика, мікробіологічна корозія

Проведены исследования по разработке рецептур новых композиций модифицированных праймеров и мастик на битумно-полимерной основе с участием ингибиторов коррозии и изучены их характеристики. Изучены физико-механические показатели модифицированных изоляционных покрытий с участием биоцидов разной композиции, которые являются биостойкими к бактериям-деструкторам защитных покрытий: углеводородокисляющих и сульфатредуцирующих. Определён качественный и количественный состав бактерий, выделенных из повреждённых битумных покрытий, отобранных на трассе магистрального газопровода «Пасична-Долина». Обнаружены участки трассы с коррозионноактивными грунтами, где возможно развитие микробиологической коррозии с участием сульфатредуцирующих бактерий. Проведены промышленные испытания изоляционного покрытия в трасовых условиях на базе битумно-полимерной мастики МБПІМІ-Д-1 в условиях УМГ «Прикарпаттрансгаз».

Ключевые слова: ингибиторы, праймер, покрытие, адгезия, битумно-полимерная мастика, микробиологическая коррозия

Researches about the development of new compositions of modified primers and bitumen-polymer based mastics with participation of corrosion inhibitors were made and their characteristics were studied. Physical and mechanical factors of modified isolation coatings with participation of biocides of different composition that are bioreistant to destruction-bacterium of protective coatings: hydrocarbon oxidative and sulfur reduction were determined. Qualitative and quantitative composition of bacterium that were separated from damaged bitumen coatings sampled from gas transmittal pipeline "Pasichna-Dolyna" were determined. Section of line with corrosive soils where development of microbiological corrosion with participation of sulfur reduction bacterium is possible was detected. Commercial testing of bitumen-polymer based mastic MBPIMI-D-1 isolating coating in field conditions was carried out.

Key words: inhibitors, primers, coverage, adhesion, bitumen-polymer mastic, microbiological corrosion

На сьогодні при будівництві магістральних нафтогазопроводів, а також при проведенні робіт з переізоляції діючих трубопроводів для їх протикорозійного захисту використовуються різні ізоляційні матеріали і конструкції захис-

них покриттів, починаючи від бітумно-полімерних трасового призначення і закінчуючи багаточаровими полімерними (поліетиленовими, поліпропіленовими), а також поліуретановими заводського нанесення. Хоча ринок пропонує

широкий спектр захисних ізоляційних покриттів, проте неможливо віддати перевагу на користь тільки одного універсального покриття, яке б забезпечувало ефективний захист металу від корозії в різних умовах будівництва і експлуатації.

Найбільш поширені в даний час захисні матеріали на основі полімерів, що наносяться методом екструзії, та епоксидних смол вимагають ретельного очищення і підготовки поверхні труб і використовуються тільки в заводських і базових умовах, тому використання даних матеріалів в польових умовах без надвисоких затрат неможливо.

Враховуючи, що більша частина трубопроводів захищена плівковими і бітумними покриттями, термін служби яких без втрати захисних властивостей коливається від 15 до 20 років, ремонт трубопроводів із заміною ізоляції буде ще довго залишатися актуальним [1].

Для того, щоб захисні покриття ефективно виконували свої функції, вони повинні відповідати вимогам, основними з яких є:

- низька вологопроникність;
- високі механічні характеристики;
- висока і стабільна в часі адгезія покриття до сталі;
- стійкість до катодного відшарування;
- необхідні діелектричні характеристики;
- стійкість покриття до дії ультрафіолетового і теплового старіння;
- стійкість до дії ґрунтових корозійноактивних мікроорганізмів.

Оскільки, як зазначалося раніше, більшість підприємств нафтогазового комплексу України використовують нафтобітумні, нафтобітумно-стрічкові, бітумно-полімерні покриття різних модифікацій, то надання їм підвищених протикорозійних характеристик та біостійкості є винятково актуальною проблемою.

Необхідно зазначити, що ізоляційні покриття підземних споруд піддаються мікробіологічній або біокорозії, спричиненій ґрунтовими мікроорганізмами та корозійною активністю ґрунтів.

Мікробіологічна корозія є однією з причин утворення пітінгів та язв під продуктами корозії в ґрунтах підвищеної корозійної активності (солончаки, ґрунти з підвищеною вологістю, болотні, замулені ґрунти).

На сьогодні встановлено, що основним фактором біопшкодження в умовах підземного середовища є асоціати денітрифікувальних (ДНБ), вуглеводнеокиснювальних (ВОб), сульфатредукуючих (СРБ) бактерій, домінуючу роль серед яких відіграють сульфатредукуючі бактерії. В агресивних ґрунтах ці мікроорганізми проявляють високу корозійну активність як до металу, так і до покриттів [2].

В результаті мікробної деструкції захисного ізоляційного покриття відбуваються зміни фізико-механічних властивостей матеріалів, зменшується їх міцність, адгезійні характеристики, внаслідок чого втрачається головна функція покриттів – захист металу від корозії.

Біопшкодження стали, на жаль, неминучим супутником технічного прогресу, реакцією біосфери на діяльність людини, яка не потурбувалася завчасно про те, щоб її матеріали і виробы вписалися в біосферні процеси безболісно для обидвох сторін. Для біопшкоджень взагалі немає перешкод, і їм піддається практично все, що нас оточує. Про це красномовно свідчать дані економічних збитків.

Так, в США в 1987 році збитки від корозії оцінені в 167 млрд. доларів [3]. При цьому на рахунок біокорозії відносять до 10% загальних витрат, тобто 16-17 млрд. доларів.

У Великій Британії дослідження Національної корозійної служби показали, що за 10% випадків усіх корозійних пошкоджень відповідальність несуть мікроорганізми [4].

На сучасному етапі у Німеччині збитки від біокорозії оцінюються у ядерній промисловості – 5,5 млн. євро, у системах водопостачання – 100 млн. євро, у будівництві – декілька млрд. євро [5].

Оскільки частка мікробіологічного чинника в збитках від корозії перевищує 50%, то, безумовно, ним нехтувати не можна. І це зрозуміла більшість дослідників-корозіоністів в останні 20 років, хоча перші повідомлення про загрозу мікробіологічної корозії для металу з'явилися понад 70 років тому.

Таким чином, корозію металу в підземному середовищі потрібно розглядати не як чисто електротрохімічний процес, а обов'язково враховувати біологічний фактор, тобто як біоелектрохімічний процес.

Тому захист нафтогазопроводів та інших підземних споруд від корозії повинен проводитися не тільки з врахуванням результатів попереднього аналізу біокорозійної активності ґрунтів, але й біостійкості покриттів.

У зв'язку з цим актуальною залишається проблема, пов'язана з розробкою композицій ізоляційних покриттів для захисту підземних споруд, які б володіли підвищеними протикорозійними характеристиками та проявляли біостійкість до дії ґрунтових мікроорганізмів.

Метою даної роботи було розроблення рецептур нових композицій захисних ізоляційних покриттів на бітумно-полімерній основі шляхом модифікації їх інгібіторами корозії, які б проявляли бактерицидну дію для надання їм біостійкості та вивчення протикорозійних характеристик для використання їх в ґрунтах різної корозійної активності.

Базовим об'єктом дослідження була вибрана бітумно-полімерна ізоляційна мастика марки МБПД-1 (Б).

Модифікаторами слугували органічні речовини різних класів: діаміни; ненасичені жирні кислоти; етаноламіни; солі нафтових кислот; четвертинні амонійні солі.

На основі мастики МБПД-1 (Б) були приготовлені базовий праймер «П» та модифіковані праймери «МП», одержані розчиненням як базової мастики, так і модифікованих мастик в бензині при масовому співвідношенні компонентів 1:2.

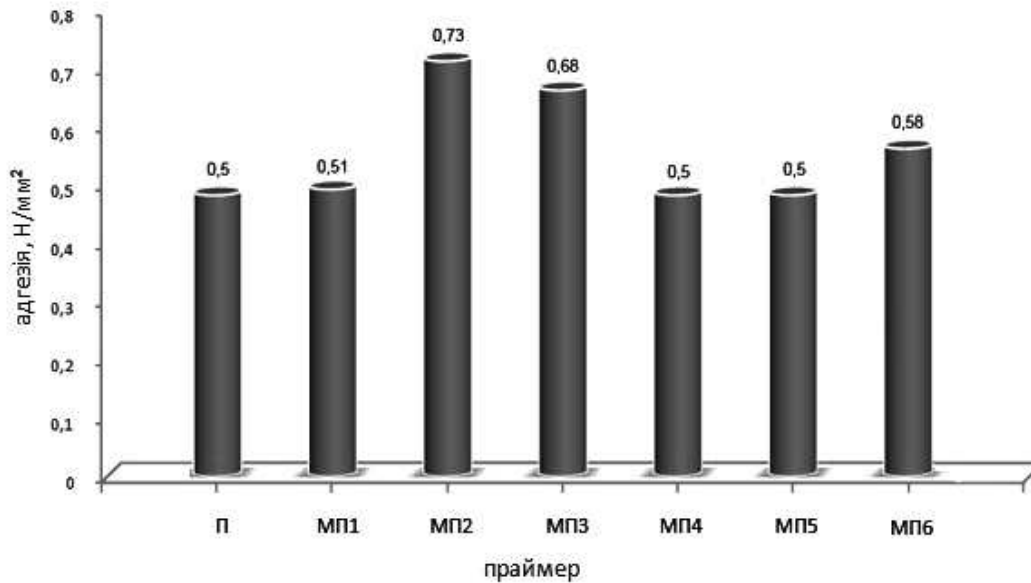


Рисунок 1 – Залежність адгезії мастики МБПД-1 (Б) до заґрунтованого металу від складу праймера

Низкою експериментів було встановлено, що модифіковані праймери «МП2», «МП3» і «МП6», порівняно з базовим праймером «П», володіли значно вищою адгезією мастики до заґрунтованого металу, що пов'язано, ймовірно, зі зміною структури мастики (рис.1).

Було приготовлено вісімнадцять композицій модифікованих мастик з участю інгібіторів «Інг.1», «Інг.2», «Інг.3», «Інг.4», «Інг.5» та «Інг.6» в широкому діапазоні зміни їх концентрацій від 0,05% до 5,0% мас. та вивчено їх характеристики (табл.1). Як свідчать результати досліджень, температура розм'якшення модифікованих мастик за однієї і тієї ж концентрації інгібітора (0,05%) в мастіці в залежності від природи інгібітора змінюється від 99⁰С до 93⁰С. При цьому необхідно зазначити, що в усіх випадках з підвищенням концентрації інгібітора в мастіці температура розм'якшення модифікованих мастик зменшувалася (особливо це помітно для мастики, модифікованої «Інг.6»), що є небажаним, оскільки мастика стає рідкою, і при нанесенні її на трубу не вдається забезпечувати необхідну товщину покриття. Глибина проникнення голки модифікованих мастик практично не залежить від природи інгібітора (відхилення значень від значення для базової мастики складає ± 2 одиниці). Для модифікованих мастик інгібіторами «Інг.3» та «Інг.6» в усьому досліджуваному інтервалі концентрацій спостерігалася монотонне наростання розтягу мастик, що вказує на покращення їх пластифікуючих властивостей. У випадку «Інг.2» розтяг модифікованих мастик зростає тільки в області концентрацій 0,05-1,0%, з подальшим підвищенням концентрації інгібітора до 5,0% в мастіці пластифікуючі властивості не тільки не покращуються, а, навпаки, погіршуються, про що свідчить різке зниження розтягу мастики.

Водонасичення є важливою характеристикою для бітумних мастик, оскільки визначає їх

гідрофобність, тому цікаво було простежити за водонасиченням однієї з модифікованих мастик в широкому інтервалі зміни концентрацій інгібітора, а одержані дані зіставити з водонасиченням для базової мастики. Модельною мастикою була вибрана мастика, модифікована «Інг.6», діапазон зміни концентрацій інгібітора був досить широким від – 0,05% до 2,0% мас. Результати експерименту представлені в таблиці 2.

Аналіз одержаних експериментальних даних засвідчив, що найбільш водостійкою мастикою виявилася мастика з вмістом «Інг.6» концентрації 0,1% мас. Цікавим виявився той факт, що в даному випадку водонасичення мастики дещо зростало протягом 1680 годин (70 діб), після чого тривалий час (200 діб) залишалося незмінним. Така ж картина спостерігалася і для мастики з концентрацією 0,05% «Інг.6». Водночас, як при подальшому збільшенні концентрації «Інг.6» до 0,5% , а також до 2,0% водонасичення зростає протягом всього досліджуваного проміжку часу.

Водонасичення для базової мастики також зростало протягом 270 діб. Таким чином, зіставляючи одержані дані, можна констатувати, що введення «Інг.6» до базової мастики дає змогу отримати модифіковану мастику з підвищеними гідрофобними властивостями, що, в свою чергу, призведе до покращення діелектричних властивостей ізоляційного покриття.

На основі модифікованих праймерів «МП2», «МП3» і «МП6», які показали найкращі результати адгезії мастики до заґрунтованого металу, було розроблено двадцять шість рецептур нових композицій модифікованих бітумно-полімерних ізоляційних покриттів і вивчено їх характеристики. При цьому були приготовлені рецептури ізоляційних покриттів з однаковим інгібітором, введеним як до складу праймера, так і до складу мастики, а також різ-

Таблиця 1 – Характеристики модифікованих бітумно-полімерних мастик

Рецептура	Температура розм'якшення, °С	Глибина проникнення голки при 20 °С, 0,1 мм	Розтяг при 20 °С, мм	Водонасичення, через 24 год, %
МБПД-1 (Б)	96	20	9,7	0,14
Б + 0,1 % «Інг.1»	92	19	10,2	0,13
Б + 0,05 % «Інг.2»	99	19	8,2	0,13
Б + 1,0 % «Інг.2»	94	18	9,8	0,13
Б+ 2,0 % «Інг.2»	91	18	9,2	0,13
Б+ 3,5 % «Інг.2»	91	18	7,8	0,13
Б + 5,0 % «Інг.2»	96	21	7,7	0,13
Б + 0,03 % «Інг.3»	98	19	7,1	0,13
Б + 0,05 % «Інг.3»	93	19	9,3	0,13
Б + 0,1 % «Інг.3»	95	20	10,0	0,13
Б+ 0,2 % «Інг.3»	94	28	11,0	0,13
Б + 0,1 % «Інг.4»	92	18	11,0	0,14
Б + 0,05 % «Інг.5»	98	20	7,2	0,14
Б+ 0,1 % «Інг.5»	97	21	7,7	0,14
Б + 1,0 % «Інг.5»	95	21	7,5	0,14
Б + 0,5 % «Інг.6»	88	21	9,3	0,14
Б + 0,1 % «Інг.6»	93	21	9,5	0,14
Б + 2,0 % «Інг.6»	85	22	10,7	0,14

Таблиця 2 – Залежність водонасичення модифікованої мастики від концентрації інгібітора «Інг.6»

Водонасичення, % мас./год	Модифікована мастика				
	Базова (Б)	Б+0,05 % «Інг.6»	Б+ 0,1 % «Інг.6»	Б+0,5 % «Інг.6»	Б+2,0 % «Інг.6»
24	0,11	0,13	0,10	0,10	0,13
120	0,17	0,20	0,15	0,16	0,58
288	0,28	0,28	0,17	0,24	0,91
480	0,39	0,33	0,20	0,29	1,23
720	0,53	0,41	0,23	0,35	1,53
1680	0,50	0,41	0,27	0,45	1,27
6480	0,58	0,43	0,26	0,43	1,50

ною комбінацією інгібіторів у складі праймерів і в складі мастик. На рис. 2 наведено залежності адгезії мастики до заґрунтованого металу і адгезії стрічки до мастики в залежності від складу ізоляційного покриття при концентрації інгібіторів як в складі праймера, так і в складі мастики оптимальної концентрації – 0,1% мас.

Аналіз одержаних результатів показав, що адгезія стрічки до мастики не залежить від рецептури композицій ізоляційного покриття. Водночас, як адгезія мастики до заґрунтованого металу була вищою порівняно з базовою композицією для рецептур МПЗ+«Інг.3» і МПБ+«Інг.6» на 36,0% і 24% відповідно. Міцність на удар в більшості випадків відповідала нормативному показнику згідно з ДСТУ 4219 і становила 15 Дж. Загальна товщина ізоляційного покриття перебувала в межах 4,2-4,4 мм.

Таким чином, введення інгібіторів «Інг.3» і «Інг.6» як до складу праймера, так і до складу

мастики дає з могу отримувати ізоляційні покриття з вищими адгезійними показниками, пластичними та гідрофобними властивостями.

Оскільки якість ізоляційного захисного покриття залежить від його біостійкості до ґрунтових мікроорганізмів, то нами було проведено лабораторні випробування біостійкості бітумно-полімерних ізоляційних мастик інгібіторами корозії. Після тримісячної експозиції у відповідних поживних середовищах було встановлено, що модифіковані бітумно-полімерні ізоляційні мастики МБПМ1-Д-1, МБПМ2-Д-1, розроблені Івано-Франківським національним технічним університетом нафти і газу спільно з державним підприємством «Дашавський завод композиційних матеріалів» є біостійкими по відношенню до бактерій-деструкторів захисних покриттів - вуглеводнеокиснювальних та сульфатредуючих - та можуть бути рекомендовані для захисту підземних споруд від мікро-

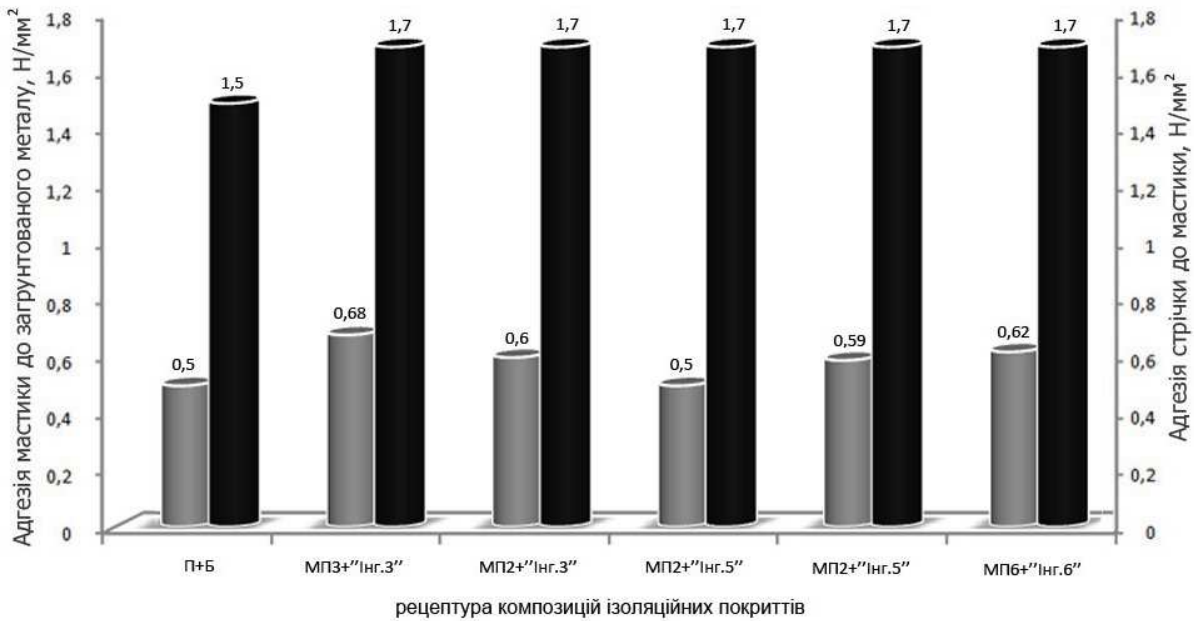


Рисунок 2 – Залежність адгезії мастики до заґрунтованого металу (■) і адгезії стрічки до мастики (■) від рецептури композицій ізоляційних покриттів

Таблиця 3 – Якісний та кількісний склад бактерій, виділених з пошкоджених бітумних покриттів на трасі МГ «Пасічна-Долина»

№ зразків	Місце відбору	ЗВБ*	ДНБ*	ВОБ*	СРБ*
1	річка Турянка	10 ⁶	10 ⁴	10 ⁴	10 ²⁻³
2	границя лісу	10 ⁵	10 ⁴	10 ²	10 ²⁻³
3	кут повороту	10 ⁶	10 ²	10 ³	10 ²⁻³
4	болотиста ділянка	10 ⁷	10 ⁴	10 ¹	10 ⁴

* ЗВБ – залізовідновлювальні бактерії, ДНБ – денітрифікувальні бактерії, ВОБ – вуглеводнеокиснювальні бактерії, СРБ – сульфатредукуючі бактерії

бної корозії. Також було визначено якісний та кількісний склад бактерій, виділених з пошкоджених бітумних покриттів, відібраних на трасі магістрального газопроводу (МГ) «Пасічна-Долина» (табл. 3).

Отримані результати свідчать, що найвищий вміст СРБ та ЗВБ характерний для болотистих ґрунтів, де раніше нами було виявлено, що на ділянці довжиною 170 метрів ґрунти є корозійноактивними, визначено в ґрунтах наявність сульфатів, відновлення яких СРБ зумовлює розвиток мікробіологічної корозії.

Були проведені промислові випробування розробленої нами композиції ізоляційного покриття в трасових умовах на основі бітумно-полімерної мастики МБПМ1-Д-1, нанесеного на трубу діаметром 800 мм довжиною 260 м газопроводу Роздільна-Ізмаїл на 55 км від ГКС Березівка в умовах УМГ «Прикарпаттрансгаз» (табл. 4).

Результатами випробувань ізоляційного покриття в трасових умовах було встановлено, що ізоляційне покриття на основі модифікованої бітумно-полімерної мастики марки МБПМ1-Д-1 показало вищі характеристики за нормативні показники згідно з ДСТУ 4219 і

може бути рекомендовано до серійного застосування.

Оскільки запропоновані нами мастики є біостійкими до дії корозійноактивних ґрунтових мікроорганізмів з підвищеними протикорозійними характеристиками, гідрофобними та пластифікуючими властивостями, тому їх можна з успіхом використовувати для нанесення в ході переізоляції трубопроводів на таких проблемних ділянках траси, як болотні, замулені ґрунти, солончаки, ґрунти з підвищеною вологістю, де найбільший ризик розвитку мікробіологічної корозії [6,7].

Проведено сертифікаційні випробування модифікованої бітумно-полімерної мастики МБПМ1-Д-1. Згідно з протоколом випробувань продукції дана мастика рекомендована для ізоляції підземних сталевих трубопроводів, резервуарів та інших підземних споруд з метою їх захисту від ґрунтової та біокорозії.

Висновки:

1 Модифіковані праймери МП2, МП3 і МП6 порівняно з базовим праймером «П» показали вищу адгезію мастики до заґрунтованого металу на 46,0 %, 36,0 % і 16,0 % відповідно.

Таблиця 4 – Результати випробовувань ізоляційного покриття бітумно-полімерної мастики МБПМ1-Д-1 та стрічки ПВХ виробництва ЗАТ «Озом»

№ з/п	Назва показника	Вимоги згідно з ДСТУ 4219-2003	Результати випробовувань	Методи випробовувань
1	Зовнішній вигляд захисного покриття	Суцільний шар	Однорідний суцільний	ДСТУ 4219
2	Загальна товщина захисного покриття, мм	Не менше 4,2	4,5	ДСТУ 4219
3	Адгезія мастики до заґрунтованої сталеві поверхні, Н/мм ²	Не менше 0,25	0,6	Додаток Е ДСТУ 4219
4	Адгезія стрічки до мастики, Н/мм	Не менше 1,5	1,7	Додаток Е ДСТУ 4219
5	Суцільність захисного покриття за електричної напруги 5 кВ на 1 мм товщини покриття	Відсутність пробою	28	ДСТУ 4219
6	Міцність на удар при 20 °С, Дж	Не менше 15	18	Додаток А ДСТУ 4219

2 3 участю інгібіторів корозії «Інг.1», «Інг.2», «Інг.3», «Інг.4», «Інг.5» та «Інг.6» в широкому діапазоні зміни їх концентрацій від 0,05 до 5,0 % мас. були приготовлені модифіковані мастики і вивчено їх характеристики.

3 Введення до складу базової мастики інгібіторів «Інг.3» та «Інг.6» дає змогу отримувати модифіковані мастики з підвищеними пластифікуючими властивостями.

4 Рецепттури композицій ізоляційного покриття МПЗ + «Інг.3», МП6 + «Інг.6», МП2 + «Інг.3», МП2 + «Інг.6» порівняно з базовою композицією володіють вищою адгезією мастики до заґрунтованого металу на 36,0%, 24,0%, 20,0% і 18,0% відповідно. При цьому адгезія стрічки до мастики залишалася незмінною.

5 Визначено якісний та кількісний склад бактерій, виділених з пошкоджених бітумних покриттів, відібраних на трасі магістрального газопроводу «Пасічна-Долина».

6 Проведено промислові випробовування ізоляційного покриття в трасових умовах на основі бітумно-полімерної мастики МБПМ1-Д-1, нанесеного на сталеву трубу газопроводу Роздільна-Ізмаїл в умовах УМГ «Прикарпаттрансгаз».

7 Проведено сертифікаційні випробовування модифікованої бітумно-полімерної мастики МБПМ1-Д-1.

8 Бітумно-полімерні ізоляційні мастики МБПМ1-Д-1, МБПМ2-Д-1 рекомендовані для ізоляції підземних сталевих трубопроводів та інших споруд з метою їх захисту від ґрунтової та біокорозії.

Література

1 Обзор методов защиты трубопроводов от коррозии изоляционными покрытиями / Ф.М.Мустафин // Нефтегазовое дело. – 2003. – С.1-23.

2 Методы оценки микробной стойкости защитных покрытий / В.В. Занина, Ж.П. Копте-

ва, А.Е. Коптева, И.А. Козлова // Микробиол. журн. – 2003. – Т. 65. – №5. – С. 41-44.

3 Microbial ecology of volcanic sulphidogenesis: Isolation and characterization of Thermodesulfobacterium commune gen.nov. and sp.nov. J.G. Zeikus, M.A. Dawson, T.E. Thompson et al. // J.Gen.Microbiol. – 1983. – №129. – P. 1159-1169.

4 Коррозия стали в ґрунте под действием бактерий цикла серы / Н.С. Антоновская, А.И. Пиляшенко-Новохатный, И.А. Козлова, Е.И. Андреев // Микроб. журн. – 1985. – Т. 47. – №3. – С. 13-18.

5 Evidence for nickel and a three-iron center in the hydrogenase of Desulfovibrio desulfuricans / H.-J. Kruger, V.H.Huynh, P.O.Ljungdahl et al. // J.Biol.Chem. – 1983. – №257. – P.14620-14623.

6 Пат. 822775 Україна, МПК (2006) С23F 11/00, F16L 58/02 Спосіб захисту підземних нафтогазопроводів від корозії / Крижанівський Є.І., Федорович Я.Т., Полутренко М.С., Гужов Ю.П., Федорович І.В.; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № а200610107; опубл. 12.05.2008, Бюл.№9, 2008 р.

7 Пат. 89709 Україна, МПК (2009) С23F 11/00, F16L 58/02 Спосіб протикорозійного захисту підземних нафтогазопроводів, прокладених в болотних, замулених ґрунтах, які містять сульфатредуючі бактерії / Крижанівський Є.І., Федорович Я.Т., Полутренко М.С., Гужов Ю.П., Федорович І.В., заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № а200807330; опубл. 25.02.2010, Бюл.№4, 2010 р.

Стаття надійшла до редакційної колегії
29.07.11

Рекомендована до друку професором
Грудзом В.Я.