

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ЧЕТВЕРТИННИХ НІТРОГЕНОВМІСНИХ СПОЛУК НА ШВИДКІСТЬ МІКРОБНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ

М. С. Полутренко

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

Досліджено вплив четвертинних нітрогеновмісних інгібіторів на швидкість корозії сталі 17Г1С в стерильному середовищі Постгейта «В» і за наявності сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ). Оцінено ефективність дії інгібіторів на мікробну корозію сталі. Встановлено, що захисна дія четвертинних інгібіторів у стерильних умовах відрізняється від їх дії в присутності СВБ, яка сягає 78% (77,4). За ефективністю захисної дії досліджені інгібітори в присутності СВБ розміщуються в наступний ряд: «Н» > «К» > «Г» > «Л» > «М». Дані інгібітори рекомендовано використовувати в промислових умовах анаеробної корозії, зумовленої СВБ.

Ключові слова: четвертинні нітрогеновмісні інгібітори, мікробна корозія, бактерії

Исследовано влияние четвертичных азотсодержащих ингибиторов на скорость коррозии стали 17Г1С в стерильной среде Постгейта «В» и при наличии сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Оценена эффективность воздействия ингибиторов на микробную коррозию стали. Установлено, что защитное действие четвертичных ингибиторов в стерильных условиях отличается от их действия в присутствии СВБ, которое достигает 78% (77,4). По эффективности защитного воздействия в присутствии СВБ исследованные ингибиторы размещаются в следующий ряд: «Н» > «К» > «Г» > «Л» > «М». Указанные ингибиторы рекомендуется использовать в промышленных условиях анаэробной коррозии, обусловленной СВБ.

Ключевые слова: четвертичные азотсодержащие ингибиторы, микробная коррозия, бактерии

The effect of quaternary nitrogen inhibitors on the corrosion rate of steel in a sterile environment 17G1S Postgate "B" and the presence of sulfate reducing bacteria (SRB). The effectiveness of the inhibitors on the microbial corrosion of steel. Found that the protective effect of quaternary inhibitors in sterile conditions, different from their actions in the presence of SRB, which reaches 78% of (77,4). On the effectiveness of the protective effect of inhibitors investigated in the presence of SRB are placed in the following order: "N" > "K" > "G" > "L" > "M". Showing antibacterial properties, these inhibitors are recommended for use in industrial environments anaerobic corrosion caused by SRB.

Keywords: quaternary nitrogen inhibitors, microbial corrosion, bacteria

При експлуатації підземних металокопструкцій, найважливішими з яких є нафтогазопроводи, останні зазнають корозійних руйнувань як внаслідок електрохімічного перебігу корозійного процесу, так і під дією ґрунтових мікроорганізмів, внаслідок мікробіологічної корозії. Більше 50% корозійних пошкоджень трубопроводів на «совісті» мікроорганізмів. Особливо серйозних збитків завдає анаеробна корозія різним видам обладнання нафтової і газової промисловості. У 77% випадків корозія устаткування в цій галузі зумовлена життєдіяльністю мікроорганізмів, серед яких сульфатвідновлювальні бактерії (СВБ), є найактивнішими агентами корозії підземних металокопструкцій [1].

Існує два базових припущення щодо участі мікроорганізмів в процесах ґрунтової корозії. Перше – мікроорганізми беруть участь в корозійних процесах опосередковано, синтезуючи в процесі метаболізму такі агресивні продукти як сульфатна кислота, біогенний сірководень, які спричиняють руйнування промислових матеріалів. Друге – мікроорганізми, закріплюючись на поверхні матеріалу, сприяють утворенню мікрозон, що призводить до пошкодження поверхневого електричного шару і, як наслідок, електрохімічного руйнування матеріалу.

З огляду на це, зменшення втрат від корозійних руйнувань підземних металокопструкцій внаслідок мікробної корозії, можна досягнути за допомогою інгібіторного захисту. Серед широкої номенклатури інгібіторів корозії, яка постійно оновлюється, значне використання знаходять як

неорганічні так і органічні сполуки. Проте, на сьогодні відома обмежена кількість сполук, що використовуються як інгібітори мікробної корозії. Це зумовлено тим, що інгібітори мікробної корозії, крім загальних вимог, повинні відповідати ряду специфічних вимог, пов'язаних з особливостями протікання біокорозійних процесів, а саме:

- практично повністю пригнічувати життєдіяльність певного роду бактерій;
- не погіршувати основні фізико-хімічні властивості вихідного матеріалу;
- добре суміщатися з вихідним матеріалом;
- характеризуватися пролонгованою дією біоцидної активності;
- бути стійкими до дії фізичних і хімічних факторів навколишнього середовища;
- бути екологічно чистими.

В основному це нітрогеновмісні органічні сполуки: похідні тетразолу [2], триазолу [3], аміни і аміди, четвертинні нітрогеновмісні сполуки [4]. Захисна дія даних інгібіторів значною мірою зумовлена тим, що ці сполуки, сорбуючись на поверхні металу, утворюють захисну плівку, Адсорбційна плівка пригнічує процес виділення водню на поверхні металу, що супроводжується зниженням каталітичної активності бактерій і сповільненням каталітичної активності бактерій для енергоутворювальної реакції сульфатредукції [5]. З огляду на це, з одного боку інгібітори утворюють на поверхні металу захисну плівку, а з іншого – бактерії прагнуть до утворення на металі біоплівки, в якій протікають найактивніші метаболічні та корозійні процеси.

На сьогодні проблема підбору ефективних інгібіторів мікробної корозії, які б не тільки гальмували електрохімічну корозію металу але й проявляли біоцидну дію, пригнічуючи життєдіяльність корозійно-небезпечних мікроорганізмів, є актуальною як в науковому так і прикладному аспектах.

Модельними служили металеві зразки зі сталі 17Г1С 40х12х10 мм. Накопичувальну культуру СВБ виділяли з пошкодженого бітумного покриття (болотиста ділянка) згідно ДСТУ 3999-200. Інгібіторами служили четвертинні нітрогеновмісні органічні сполуки «Л», «М», «Н», «Г» і «К». Попередніми дослідженнями було встановлено, що дані інгібітори проявляють бактерицидні властивості до дії вуглеводеньокиснювальних (ВОВ) і денітрифікувальних (ДНБ) бактерій [6].

Метою даної роботи було вивчення впливу природи четвертинних нітрогеновмісних інгібіторів на швидкість корозії сталі у стерильному середовищі Постгейта «В» і за наявності сульфатвідновлювальних бактерій.

Експериментальна частина

Перед дослідом металеві зразки занурювали в 6н розчин сульфатної кислоти на 30 секунд з метою видалення оксидних плівок та активзації електрохімічних процесів. В пробірки об'ємом 50 мл розливали стерилізоване середовище Постгейта «В», інокульоване асоціацією клітин СВБ в кількості 10^5 клітин в 1 см^3 середовища, опускали на лісочці, попередньо зважені, металеві зразки, добавляли відповідний інгібітор, доливали до верху стерильне середовище і герметично закривали гумовими корками, витісняючи надлишок середовища. Концентрація інгібіторів знаходилася в межах 1,07 - 1,09 г/л. Контрольними зразками були: стерильне середовище Постгейта «В» + металевий зразок; стерильне середовище Постгейта «В» + металевий зразок + відповідний інгібітор. Час експерименту становив 4 місяці. По закінченні експозиції, сталеві зразки піддавали механічній та хімічній обробці для видалення з їх поверхні продуктів корозії. Швидкість корозії металевих зразків, які були занурені в тест-системи, визначали гравіметричним методом за формулою (1) [7]:

$$V = \frac{\Delta P}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

де ΔP - втрата маси металу (мг); S – площа поверхні зразка (дм^2); τ - час експозиції (добы).

Ефективність досліджуваних інгібіторів корозії характеризували за такими показниками, як коефіцієнт інгібування (γ) та захисна дія інгібіторів (Z).

Величину коефіцієнта інгібування (γ) та захисної дії інгібіторів (Z) [7] розраховували за формулами (2) і (3):

$$\gamma = \frac{V}{V_i}, \quad (2)$$

де V – швидкість корозії в середовищі, що не містить інгібітору, $\text{мг/дм}^2 \cdot \text{добу}$; V_i - швидкість корозії в середовищі з інгібітором, $\text{мг/дм}^2 \cdot \text{добу}$.

$$Z = 100 (1 - 1/\gamma), \tag{3}$$

де Z – ступінь захисту металу від корозії, %.

Результати лабораторних досліджень приведені на рис.1. Аналіз отриманих залежностей показав, що максимально активними по відношенню до мікробної асоціації мікроорганізмів виявилися інгібітори «К» і «Н», які також в попередніх тестах проявили себе у найкращий спосіб.

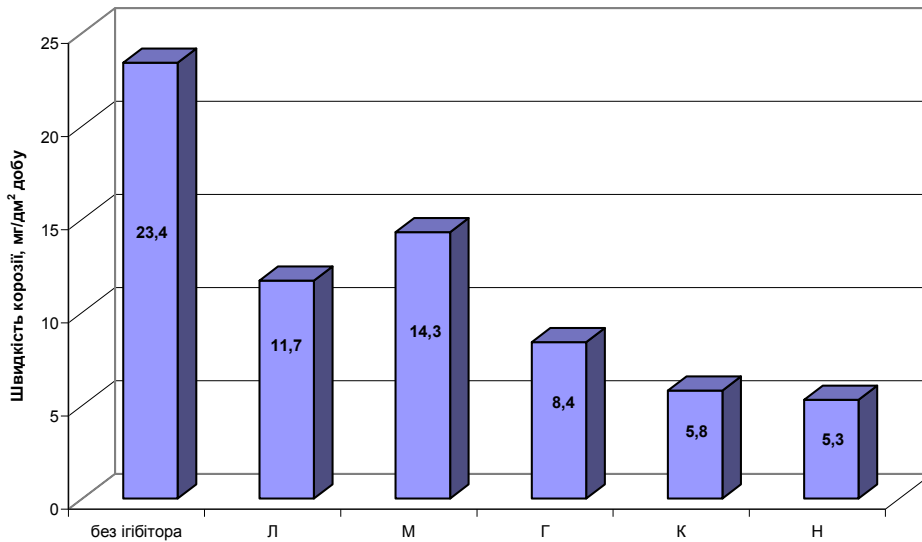


Рисунок 1 - Вплив четвертинних нітрогеновмісних сполук на швидкість корозії сталевих зразків під впливом корозійно активної асоціації мікроорганізмів

В табл. 1 приведено результати дослідження по впливу природи інгібітора на ступінь захисту сталевих зразків від біокорозії.

Таблиця 1 – Вплив природи інгібітора на ступінь захисту сталевих зразків від біокорозії

№п/п	Інгібітор	Коефіцієнт інгібування, γ	Ступінь захисту металу від біокорозії (Z), %
1	М	1,64	38,9
2	Л	2,0	50,0
3	Г	2,79	64,1
4	К	4,03	75,2
5	Н	4,42	77,4

З представлених даних видно, що максимальний захист металу від біокорозії забезпечують інгібітори «К» і «Н», дещо нижчим за ефективністю виявився інгібітор «Г». Ймовірно, дані інгібітори, сорбуючись на поверхні сталі, здатні впливати на процес виділення водню на поверхні, що призводить до гальмування каталітичної функції СВБ як деполяризаторів катодного процесу.

За ефективністю захисної дії досліджені сполуки відносно сталі 17Г1С в присутності СВБ розміщуються в наступний ряд: «Н» > «К» > «Г» > «Л» > «М».

Остаточна оцінка ефективності протикорозійної дії інгібіторів в умовах активного розвитку процесів життєдіяльності мікроорганізмів, можлива лише за умови вивчення їх довготривалої поведінки, а саме стійкості до впливу бактерій - біостійкості.

Нами були проведені лабораторні дослідження по вивченню впливу природи інгібіторів на швидкість корозії сталевих зразків протягом 6 місяців. Результати проведених досліджень приведені на рис.2 Як видно з представлених даних на рис.2, швидкість корозії залишалась незмінною впродовж усього часу дослідження в варіантах з присутністю в тест-системах інгібітора «Г». Варіанти з додаванням інгібітора «М» показали 10 – 15% зростання швидкості корозії на кінець експерименту. Для інгібітору «Н» таке зростання складало майже 25%. Одночасно спостерігали

збільшення чисельності клітин СВБ в реакційному флаконі на 2 порядки, з 10^7 клітин/см³ до 10^9 клітин/см³, що може бути пов'язано як з адаптацією СВБ до дії токсиканта (зокрема за рахунок адсорбції мікроорганізмів на поверхні сталі з утворенням захисної біоплівки), так і з деградацією пестициду до нетоксичних сполук.

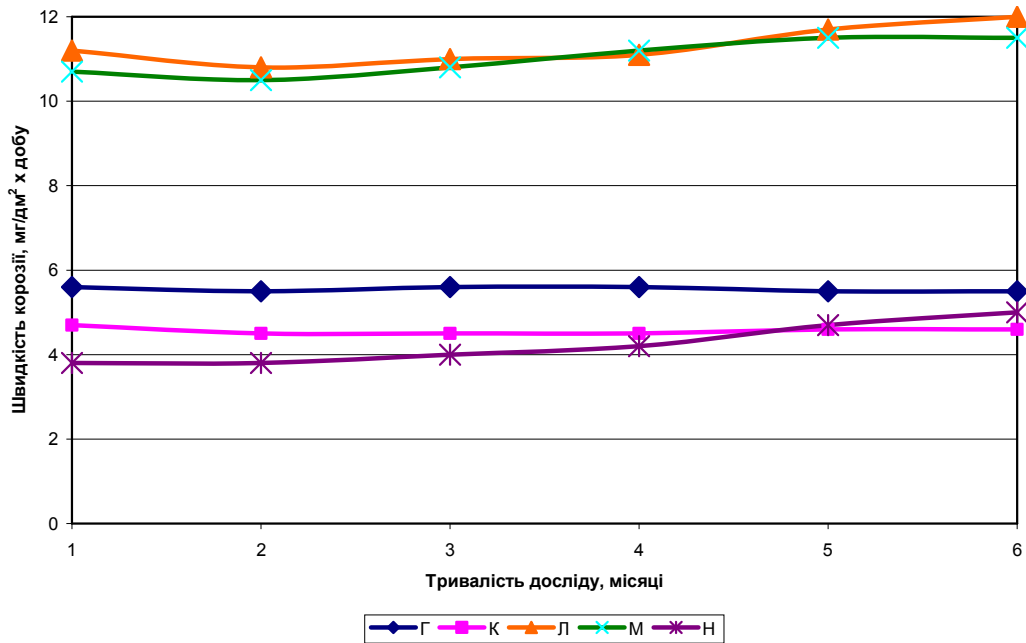


Рисунок 2 - Зміна швидкості корозії сталевих зразків у довготривалому експерименті

Відмічена інтенсифікація корозійних процесів під впливом інгібітору «Н» може бути зумовлена як збільшенням чисельності сульфатвідновлювальних бактерій, так і хлорид-йонами, які можуть утворюватися при деградації інгібітору.

Поступове збільшення чисельності СВБ, ймовірно, пов'язано з утворенням менш токсичних, у порівнянні з вихідною сполукою, метаболітів.

Проведені нами дослідження показали, що четвертинні нітрогеновмісні сполуки є ефективними інгібіторами мікробної корозії сталі під дією СВБ. Дані інгібітори забезпечують високий ступінь захисту металу від корозії в присутності СВБ (до 78%), що вказує на їх бактерицидні властивості та відкриває перспективу їх використання в промислових умовах розвитку анаеробної корозії, зумовленої СВБ.

Висновки:

1. Досліджено вплив четвертинних нітрогеновмісних інгібіторів на швидкість корозії сталі в середовищі Постгейта «В» і в присутності СВБ.
2. Проведено оцінку ефективності досліджуваних інгібіторів.
3. Простежено за зміною швидкості корозії сталі в довготривалому експерименті.
4. Рекомендовано використання досліджуваних інгібіторів в промислових умовах перезоляції трубопроводів на тих ділянках траси, де найбільший ризик розвитку анаеробної корозії, зумовленої СВБ.

Література

1. Андреюк К.І. Мікробна корозія підземних споруд / К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева та ін. – К.: Наукова думка, 2005. – 258 с.
2. Царенко И.В. Ингибирование коррозии пятичленными полиазотистыми гетероциклами. I. 5-замещенные тетразолы / И.В. Царенко, А.В. Макаревич, В.С. Поплавский и др. // Защита металлов. – 1995. – 31, № 4. – С. 356-359.
3. Царенко И.В. Ингибирование коррозии пятичленными полиазотистыми гетероциклами. II. 1,2,4-триазолы / И.В. Царенко, А.В. Макаревич, Т.П. Кофман // Защита металлов. – 1997. – 33, № 4. – С. 415-417.

4. Белоглазов С.М. Четвертичные аммониевые соли как ингибиторы коррозии стали в присутствии СРБ / С.М. Белоглазов, З.И. Джафаров, В.Н. Поляков и др. // Защита металлов. – 1991. – 27.- № 6. – С. 1041-1045.

5. Пуриш Л.М. Влияние сульфатредуцирующих бактерий на коррозию стали в присутствии ингибиторов / Л.М. Пуриш, И.С. Погребова, И.А. Козлова // Мікробіол. журн. – 2002. – 64, № 6. – С. 67 – 72.

6. Полутренко М.С. Бактерицидна активність нітрогеновмісних інгібіторів корозії модифікованих мастик / М.С. Полутренко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. – 2012.- № 19. - С. 36-39.

7. Сухотин А.М. Техника борьбы с коррозией / А.М. Сухотин // - Л.: Химия, 1980.–223с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
10.06.12*

*Рекомендована до друку оргкомітетом
міжнародної науково-технічної конференції
“Проблеми і перспективи транспортування нафти і газу”,
яка відбулася 15-18 травня 2012 р.*