

БІОСТІЙКІСТЬ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ-БІОЦИДІВ, СКЛАДОВИХ КОМПЛЕКСУ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ ЛІНІЙНОЇ ЧАСТИНИ НАФТОГАЗОТРАНСПОРТНОЇ СИСТЕМИ УКРАЇНИ

¹М.С. Полутренко, ²А.І. Піляшенко-Новохатний

¹ІФНТУНГ; 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (0342) 42353, e-mail: no@nuing.edu.ua

²Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»; м. Київ, вул. Львівська, 23, e-mail: apilya@online.ua

Досліджено вплив нітрогеновмісних інгібіторів корозії на ріст і ферментну активність бактерій циклу сірки (сульфатвідновлювальних і тіонових бактерій). Встановлено, що досліджувані інгібітори корозії проявляють біоцидні властивості до бактерій корозійнонебезпечних груп. Максимальний ефект пригнічення ростової активності (до 91% зменшення чисельності бактерій в порівнянні з контролем) проявляють інгібітори Г та К. Встановлено біорезистентність інгібіторів Г, К і Н при дослідженні характеру зміни швидкості корозії в присутності інгібіторів у реакційному середовищі. Широкомасштабне використання інгібітора Г для модифікації бітумної ізоляції дозволить забезпечити тривалу та надійну експлуатацію лінійної частини нафтогазопроводів.

Ключові слова: біостійкість, інгібітори корозії, нафтогазопроводи

Исследовано влияние азотсодержащих ингибиторов коррозии на рост и ферментную активность бактерий цикла серы (сульфатредуцирующих и тионовых бактерий). Установлено, что исследуемые ингибиторы коррозии проявляют биоцидные свойства к бактериям коррозионноопасных групп. Максимальный эффект подавления ростовой активности (до 91% уменьшения численности бактерий по сравнению с контролем) проявляют ингибиторы Г и К. Установлено биорезистентность ингибиторов Г, К и Н при исследовании характера изменения скорости коррозии в присутствии ингибиторов в реакционной среде. Широкомасштабное использование ингибитора Г для модификации битумной изоляции способно обеспечить длительную и надежную эксплуатацию линейной части нефтегазопроводов.

Ключевые слова: биостойкость, ингибиторы коррозии, нефтегазопроводы

The effect of nitrogen-containing corrosion inhibitors on the growth and enzyme activity of sulfur cycle bacteria (sulphate-reducing and thionic bacteria) was researched. It was established that the analyzed corrosion inhibitors display biocidal properties towards bacteria of corrosion hazardous groups. The maximum suppression effect of growth activity (up to 91% of bacteria number decrease compared with the control) is displayed by inhibitors G and K. The bioresistance of inhibitors G, K and N was specified during study of the change pattern of the corrosion rate with presence of inhibitors in the reaction medium. The large-scale use of inhibitor G for bitumen insulation modification can ensure long-term and reliable operation of the linear part of oil and gas pipelines.

Keywords: biostability, corrosion inhibitors, oil and gas pipelines

Актуальність проблеми

В окремих регіонах України в процесі тривалої експлуатації підземних нафтогазопроводів, прокладених в ґрунтах різної корозійної активності, формується екологічна небезпека, зумовлена руйнуванням металу трубопроводів під дією ґрунтових мікроорганізмів (Західний регіон – на окремих ділянках трубопроводів швидкість біокорозії досягає 0,62 мм/рік; Південний регіон – швидкість біокорозії складає 0,36 мм/рік) [1].

Сьогодні не можна недооцінювати роль мікробіологічних процесів у руйнуванні підземних нафтогазопроводів. Згідно з оцінкою закордонних дослідників-корозіоністів [2], більше ніж 50% пошкоджень трубопроводів на «совісті» мікроорганізмів. Щорічна сума офіційно врахованих біогенних втрат в промислово розвинутих країнах, де протикорозійний захист здійснюється на належному рівні, складає від 2 до 3% вартості випуску матеріалів. Вартість

заміни труб підземних трубопроводів, пошкоджених бактеріями, в США досягає 2 млрд. доларів щорічно. В Росії втрати нафтової промисловості з причин біокорозії складають до 2% вартості металофонду. При цьому 70-80% цих втрат відносять на рахунок корозії з участю сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) [3].

Таким чином, СВБ є не тільки важливим біохімічним агентом колообігу сірки в біосфері, але й першочерговим фактором біокорозії в такій техногенній ніші, як ґрунти, а також внутрішня та зовнішня поверхня металу трубопроводів.

Незважаючи на те, що видатними українськими та зарубіжними вченими визнано провідну роль мікробної корозії в процесах підземного руйнування металів [2-4], аналіз попередніх досліджень дозволяє констатувати недостатню вивченість модифікації «традиційних» мастикових та мастиково-стрічкових покриттів на нафтобітумній основі, частка яких в нафтогазовому комплексі України перевищує 90%, з

метою надання їм якісно нових властивостей, зокрема біостійкості.

Найдієвішим способом захисту від мікробіологічного забруднення ізоляційних покриттів є включення до їх складу інгібіторів корозії (біоцидів) [5-8], які б одночасно виявляли біоцидну дію щодо корозійноактивних мікроорганізмів та гальмували електрохімічну корозію металу. Важливим також є використання біоцидів для оброблення поверхні трубопроводів перед нанесенням ізоляційного покриття, (зокрема ділянок трубопроводів у важкодоступних місцях) під час ремонту трубопроводів у трасових умовах.

На сьогодні актуальним завданням є пошук поліфункціональних інгібіторів корозії, які б, крім стабілізації електрохімічної ситуації, володіли бактерицидними властивостями, пригнічуючи життєдіяльність не одного виду мікроорганізмів, а їх асоціатів. Модифікація такими інгібіторами ізоляційних матеріалів призведе до розроблення біостійких захисних покриттів, використання яких сприятиме підвищенню протикорозійного захисту підземних металоконструкцій та забезпечуватиме екологічну безпеку їх експлуатації.

Не дивлячись на широкий асортимент біоцидних добавок, практичний інтерес для пригнічення життєдіяльності сульфатвідновлювальних бактерій як найбільш агресивних серед ґрунтових мікроорганізмів здебільшого викликають аміни та четвертинні амонійні солі загальної формули $[\text{R}_3(\text{R}^1\text{N})^+\text{X}^-]$, де R і R^1 – вуглеводневі радикали, X – атом Галогену, або сульфат, нітрат, ацетат, гідроксид-йон), що визначається їх бактерицидністю. Основною перевагою органічних біоцидів перед неорганічними є висока ефективність дії за мінімальних концентрацій та стійкість біоцидної активності, яка пов'язана, ймовірно, з їх катіонною структурою.

Четвертинні амонійні солі добре зарекомендували себе як ефективні засоби боротьби з сульфатвідновлювальними бактеріями на нафтопромислах. Біологічна дія четвертинних амонійних солей полягає у тому, що вони порушують структуру клітинних мембран і спричинюють денатурацію клітинних білків, а також знижують активність ключових ферментів [2-3, 9]. Природа вуглеводневого радикалу в молекулах четвертинних амонійних солей також впливає на їх біоцидну активність. Так, наприклад, збільшення довжини ланцюга до C_{12} або наявність в молекулах двох C_{10} -ланцюгів призводить до зниження інгібуючої концентрації з 800 до 100 мг/л.

Ще декількома перевагами використання четвертинних амонійних солей як біоцидів є те, що вони забезпечують високий ступінь захисту сталі від корозії в присутності сульфатвідновлювальних бактерій (90-94%), володіють високими бактерицидними властивостями, є нетоксичними, відносяться до четвертого класу безпеки і можуть з успіхом використовуватися в умовах анаеробної корозії, зумовленої суль-

фатвідновлювальними бактеріями, не завдаючи шкоди довкіллю [10].

Ефективність інгібіторів мікробної корозії прийнято оцінювати за рівнем пригнічення росту та біохімічної активності, тобто рівнем бактерицидності. Але, на нашу думку, цього замало для остаточного вибору того чи іншого засобу захисту, оскільки блокування повинне бути не лише глибоким але й тривалим, а препарат стійким до руйнівних впливів ґрунтової біоти.

Таким чином, остаточна оцінка ефективності дії інгібіторів корозії при активному розвитку мікробних складових цього процесу, можлива лише на основі визначення рівня його біорезистентності–біостійкості в довготривалому лабораторному модельному досліді.

Мета роботи полягала у вивченні ступеня біорезистентності інгібіторів корозії, які відносяться до катіонних поверхнево-активних речовин, по відношенню до дії на них корозійноактивних мікробних асоціацій.

Предметом досліджень виступали інгібітори корозії промислового виробництва (інгібітори: «Г», «К», «Л», «М» і «Н»). Склад та будова досліджуваних інгібіторів підтверджені сучасними методами фізико-хімічного аналізу, наведені в табл. 1.

Тривалість експерименту – один рік. Динаміку зміни чисельності корозійноактивних мікроорганізмів визначали методом граничних десятикратних розведень [11]. Концентрація інгібіторів корозії в тест-системах складала 0,5 г/л. Швидкість корозії сталевих зразків визначали гравіметричним методом.

Результати досліджень та їх обговорення

Експериментальні дослідження впливу нітрогеновмісних інгібіторів корозії на ріст та ферментну активність бактерій циклу сірки проводили згідно з методиками [11-12]. Культури сульфатвідновлювальних бактерій вирощували на рідкому середовищі Постгейта В протягом 14 діб. Клітини ацидофобних тіонових бактерій вирощували в термостаті за температури 28°C протягом 7 діб на поживному середовищі Бейеринка [12]. Динаміка зміни чисельності корозійноактивних мікроорганізмів у ході модельного експерименту відображені на рис. 1.

Аналіз відображених залежностей довів, що на початкових етапах всі досліджувані інгібітори забезпечували зменшення чисельності бактерій корозійнонебезпечних груп. Максимальний ефект виявляли інгібітори Г та К (до 91% зменшення чисельності бактерій в порівнянні з контролем). Дещо гірше проявили себе інгібітори Л та М (68% та 72% блокування відповідно). Відтак у ході дослідження було зазначено, що ефективність дії інгібітора Г залишалася незмінною, а в варіантах із додаванням інгібіторів К та Н чисельність мікроорганізмів збільшувалась і відповідно до 64-67% зменшувалась ефективність блокування біологічної активності.

Таблиця 1 – Інгібітори корозії, використувані в дослідженнях

Інгібітор	Умовне позначення	Хімічна будова
Гексаметилендіамін	Г	<chem>NCCCCCCCN</chem>
Тетрабутиламонію бромід	К	<chem>CCCC[N+](CCCC)(CCCC)CCCC.[Br-]</chem>
Додецилтриметиламонію хлорид	Л	<chem>CCCCCCCCCCCC[N+](C)(C)C.[Cl-]</chem>
Цетилтриметиламонію хлорид	М	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$ R=16
Полігексаметиленбігуанідін гідрохлорид	Н	$\left[-\text{HN}(\text{CN})\text{NH}(\text{CH}_2)_6- \right]_n$ NH·HCl I

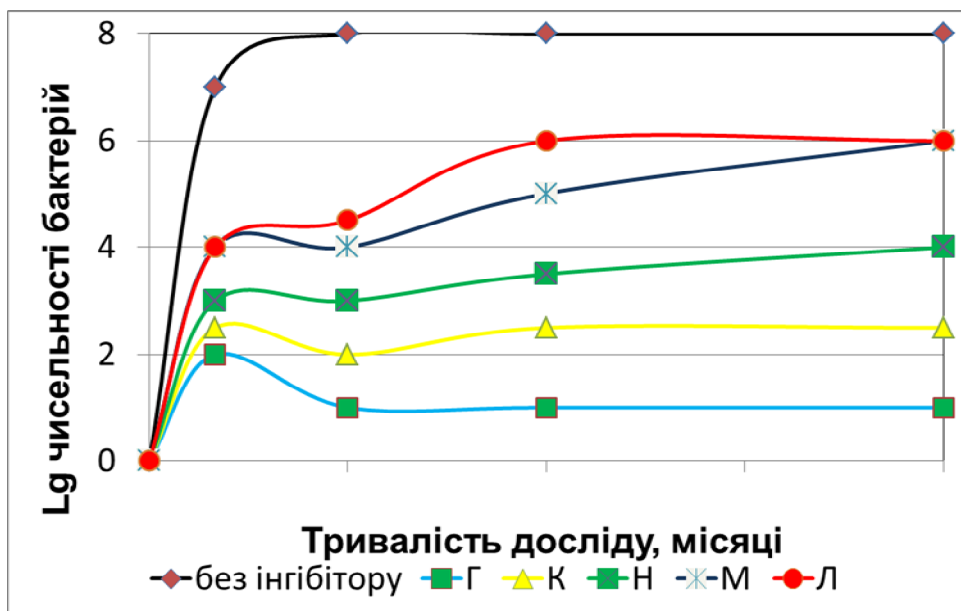


Рисунок 1 – Динаміка зміни чисельності корозійноактивних мікроорганізмів

Аналогічні результати були отримані також під час дослідження характеру зміни швидкостей корозії сталевих зразків в присутності досліджуваних інгібіторів в реакційному середовищі. (рис. 2).

Упродовж року досліджуваний показник залишався практично незмінним в присутності інгібіторів Г, К та Н і становив 3-6% від контролю без інгібітора.

В присутності інгібіторів Л та М швидкість корозії сталевих зразків, починаючи з 4-5 місяця досліджень, збільшувалась і під кінець експерименту складала 45-57% від контрольного варіанту.

Отримані нами результати досліджень дають підставу зі значним ступенем ймовірності

стверджувати, що широкомасштабне застосування інгібітора корозії Г здатне забезпечити тривалу та надійну експлуатацію лінійної частини нафтогазопроводів. З участю інгібітора Г, який проявляв бактерицидні властивості до дії сульфатвідновлювальних бактерій, було отримано інноваційне біостійке ізоляційне покриття на основі бітумно-полімерної мастики [13]. Результати випробувань розробленого інноваційного біостійкого ізоляційного покриття в трасових умовах на одному з магістральних газопроводів в Західному регіоні України показали, що у випадку застосування модифікованої бітумно-полімерної мастики, яка містить біоциди, регламентовані фізико-механічні характеристики покриття повністю відповідають вимо-

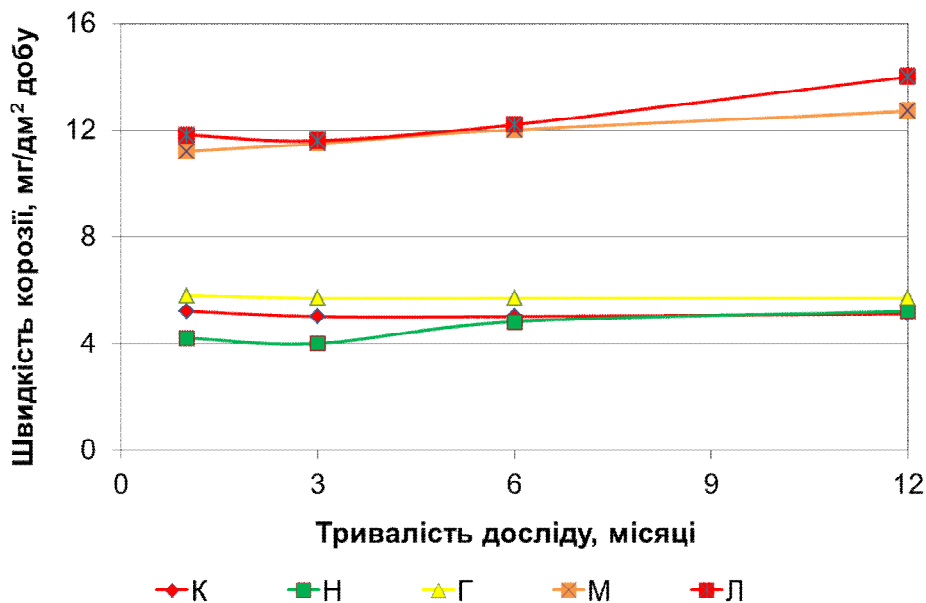


Рисунок 2 – Зміна швидкості корозії сталевих зразків в довготривалому експерименті

гам ДСТУ 4219-2003. Використання ізоляційних покриттів, що містять структурно пов'язані в єдиній композиційній системі з нафтобітумно-полімерною основою ефективні інгібітори корозії – біоциди, у нафтогазовому комплексі підвищать ефективність та надійність протикорозійного та мікробіологічного захисту лінійної частини нафто-газотранспортної системи України.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив нітрогеновмісних інгібіторів корозії на ріст і ферментну активність бактерій циклу сірки (сульфатвідновлювальних і тіонових бактерій).
2. Встановлено, що досліджувані інгібітори корозії проявляють біоцидні властивості до бактерій корозійнонебезпечних груп. Максимальний ефект пригнічення ростової активності проявляють інгібітори *Г* та *К*.
3. Встановлено біорезистентність інгібіторів *Г*, *К* і *Н* при дослідженні характеру зміни швидкостей корозії в присутності інгібіторів у реакційному середовищі.
4. Широкомасштабне використання інгібітора *Г* для модифікації бітумної ізоляції здатне забезпечити тривалу та надійну експлуатацію лінійної частини нафтогазопроводів.
5. Досліджені нітрогеновмісні інгібітори корозії з бактерицидною дією можуть знайти використання для модифікації поліфункціональних інгібуючих систем для підвищення ефективності протикорозійного захисту підземних металоконструкцій різного функціонального призначення.

Література

- 1 Степачов В. Основні аспекти впливу біологічних чинників на розвиток корозійних процесів підземних сталевих трубопроводів / В. Степачов, П. Лемешинський // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2010. – № 8. – С. 645-649.
- 2 Козлова І.П. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти / І.П. Козлова, О.С. Радченко, Л.Г. Степура та ін. – К.: Наукова думка, 2008. – 527 с.
- 3 Гетманский М.Д. Исследование структуры сульфидных пленок, образующихся в процессе коррозии стали в сероводородной минерализованной водной среде / М.Д. Гетманский, М.К. Панов, Ю.Г. Рождественский, К.Р. Низамов, А.А. Калимуллин // Коррозия и защита. – 1982. – №1. – С. 5-8.
- 4 Андреюк К.І. Мікробна корозія підземних споруд / К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева [та ін.] - К.: Наукова думка, 2005. – 258 с.
- 5 Вигдорович В.И. Закономерности углеродистой стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий и ее ингибирование / В.И. Вигдорович, А.В. Рязанов, А.Н. Завершинский // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 8. – С. 35-37.
- 6 Hamilton W.A. Sulfate-reducing bacteria and anaerobic corrosion / W.A. Hamilton // Ann. Rev. Microbiol. – 1985. – 39. – P. 195-217.
- 7 Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы / Г.А. Заварзин. – М.: Наука, 1972. – 161 с.
- 8 Бойченко С.В. Забезпечення біологічної стабільності вуглеводневих палив / С.В. Бойченко, Н.М. Кучма // Вісник НАУ. – 2004. – № 4. – С. 161-164.

9 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. – Т.27 - № 6. – С. 1041-1045.

10 Пуриш Л.М. Влияние СВБ на коррозию стали в присутствии ингибиторов / Л.М. Пуриш, И.С. Погребова, И.А. Козлова // Микробиол. журн. – 2002. – № 6. – С. 67-72.

11 ДСТУ 3999-2000. Покриття захисні полімерні, нафтобітумні та кам'яновугільні. Методи лабораторних випробувань на біостійкість. – Київ.: Держстандарт України, 2001. – 16с.

12 Садков А.П. Определение активности метанмонооксигеназы по убыли метана в реакционной среде / А.П. Садков, А.И. Пиляшенко-Новохатный, В.С. Белова, В.П. Дибцов // Прикл. биохим. и микроб. – 1979. – т.15, № 4. – С. 627-632.

13 Пат. 822775 Україна, МПК (2006) С23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб захисту підземних нафтогазопроводів від корозії / Крижанівський Є.І., Федорович Я.Т., Полутренко М.С. [та ін.]; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № а200610107; опубл. 12.05.2008, Бюл. № 9, 2008 р.

*Стаття надійшла до редколегії 27.10.13
Рекомендована до друку Оргкомітетом
Міжнародної науково-технічної конференції
«Нафтогазова енергетика 2013»,
(7-11 жовтня 2013 року, ІФНТУНГ),
а також
професором Грудзом В.Я.
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)
професором Антипчук А.Ф.
(Київський міжнародний університет
розвитку людини «Україна», м. Київ)*