

Мирослава ПОЛУТРЕНКО¹, Євстахій КРИЖАНІВСЬКИЙ¹, Павло МАРУЩАК²

КОРОЗИЙНІ УРАЖЕННЯ МЕТАЛУ ПІД ДІЄЮ ГРУНТОВИХ МІКРООРГАНІЗМІВ

¹*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019. E-mail: chemistry@nung.edu.ua*

²*Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя
вул. Руська, 56, м. Тернопіль, 46001*

Miroslava POLUTRENKO¹, Yevstakhiy KRYZHANIVSKYY¹, Pavlo MARUSCHAK²

CORROSIVE DAMAGES OF METAL UNDER THE INFLUENCE OF SOIL MICROORGANISMS

¹*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas
15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine. E-mail: chemistry@nung.edu.ua*

²*Ivan Pul'uj Ternopil National Technical University,
56, Ruska Str., Ternopil, 46001, Ukraine*

ABSTRACT

The effect of nitrogen industrial catalysts and dioxodekahydroacridine derivatives on the rate of microbial corrosion of steel under the influence of sulfaterestructive thiobacteria and corrosion-active association of microorganisms was investigated. Experimentally determined that the most effective are inhibitors among industrial inhibitors is "Ж", and among derivatives of dioxodekahydroacridine - inhibitor 1/0, which can be used when modeling the innovation inhibiting compositions of multifunctional systems for corrosion and microbiological protection of underground facilities.

KEY WORDS: *inhibitor, corrosion damage, microorganisms, pipelines.*

ВСТУП

У підземному середовищі пошкодження металоконструкцій, найважливішими серед яких є нафтогазопроводи, крім корозійно-механічної природи, включають біологічну складову, яка пов'язана з діяльністю ґрунтової мікрофлори. Найнебезпечнішими корозійними агентами для металу в підземному середовищі є бактерії циклу сірки: тіонові (ТБ) роду *Tiobacillus*, які окиснюють сірку та її сполуки до сульфатної кислоти, і сульфатвідновлювальні (СВБ) бактерії родів *Desulfovibrio* та *Desulfotomaculum* [1-2]. Під дією ґрунтових мікроорганізмів і аеробних, і анаеробних у процесі тривалої експлуатації підземних трубопроводів проходить деградація ізоляційного покриття з подальшим його розтріскуванням і відшаруванням, у результаті чого розвивається корозія під ізоляційним покриттям, наслідком руйнування якої є глибокі виразки на металі.

Мікроорганізми використовують метал як джерело живлення або виділяють продукти, які його руйнують. Згідно із сучасними уявленнями, процес мікробіологічної корозії відбувається в місці контакту бактерій та металу, тобто у біоплівці, що формується на його поверхні, та є накопиченням клітин бактерій і продуктів їх метаболізму [3], під якими може розвиватися виразкова (пітінгова) корозія, результатом якої є наскрізні руйнування (рис. 1).



Рис. 1. Біокорозійні пошкодження внутрішньої поверхні трубопроводу діаметром 89 мм [4].

Fig. 1. Biocorrosion damage to the internal surface of the pipeline with a diameter of 89 mm [4].

Вартість заміни підземних труб, пошкоджених внаслідок діяльності мікроорганізмів, досягає 2 млрд. доларів щорічно [5-8]. Очевидною стає необхідність застосування додаткових засобів протикорозійного захисту, а саме – інгібіторів корозії, які б блокували ріст, розвиток та біологічну активність корозійно-небезпечних груп мікроорганізмів, тобто виявляли біоцидні властивості [9]. З огляду на це, **метою даної роботи** було вивчення ефективності впливу інгібіторів на швидкість корозії металу під дією ґрунтових мікроорганізмів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктом досліджень слугували нітрогеновмісні інгібітори корозії промислового виробництва та похідні діоксодекагідроакридину. Було використано ТБ бактерії (*Thiobacillus thioaragus* шт.61), СВБ бактерії (*Desulfovibrio desulfuricans* шт.10). Культури СВБ бактерій вирощували на рідкому середовищі Постгейта «В» протягом 14 діб. Клітини ацидофобних ТБ бактерій вирощували в термостаті при 28 °С упродовж 7 діб на поживному середовищі Бейеринка [10]. СВБ бактерії роду *Desulfotomaculum sp.* та ТБ бактерії *Thiobacillus sp.* були надані кафедрою мікробіології Львівського національного університету ім. Івана Франка. Модельними служили металеві зразки з трубопровідної сталі 17Г1С 40,0 x 12,0 x 10 мм. Ефективність дії досліджуваних інгібіторів на швидкість корозійного процесу під дією мікроорганізмів оцінювали за такими показниками, як швидкість корозії металу (V), визначену гравіметричним методом, коефіцієнт інгібування (γ) та захисна дія інгібітора (Z) [11].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Попередніми дослідженнями [12] було встановлено, що серед інгібіторів промислового виробництва за впливом на ацидофобні тіонові бактерії *Thiobacillus thioaragus* ум.61, інгібітор «Н» – полігексаметиленбігуанідін гідрохлорид, при концентрації 0,2 г/л більш, ніж на 90% пригнічував їх ріст. Даний інгібітор також повністю блокував ферментну активність СВБ бактерій *Desulfovibrio desulfuricans* ум. 10 за концентрації 0,3 г/л. З ростом концентрації повне пригнічення розвитку СВБ спостерігалось для інгібітора «К» – тетрабутиламонію бромід при концентрації 0,4 г/л, а інгібітора «Г» – гексаметилендіаміну при 0,5 г/л. Інгібітор «Л» – додецилтриметиламонію хлорид при концентрації 0,5 г/л. майже на 94% ефективний. Отримані результати показали чутливість СВБ і ТБ бактерій до всіх досліджених інгібіторів, що свідчило про їх бактерицидні властивості.

Вплив інгібіторів корозії на мікробну асоціацію оцінювали за активністю пригнічення швидкості корозії металевих зразків із трубної сталі 17Г1С. Результати лабораторних досліджень наведені на рис. 2. Аналіз отриманих залежностей показав, що максимально активними по відношенню до мікробної асоціації мікроорганізмів виявилися інгібітори «К» і «Н», які проявляли ступінь захисту металу від корозії 75,2% і 77,5% відповідно.

Оскільки серед мікробної асоціації мікроорганізмів СВБ бактерії є найбільш корозійно небезпечними, тому важливо було визначити ефективність даних інгібіторів щодо мікробної корозії сталі під впливом СВБ. Накопичувальну культуру СВБ виділяли з пошкодженого бітумного покриття магістрального газопроводу «Пасічна-Долина» (болотна ділянка) згідно з ДСТУ 3999-2000 [13]. Досліджено ефективність інгібіторів корозії «М» – цетилтриметиламонію хлорид, «Н», «Г» і «Ж» – цетилтриметиламонію бромід на швидкість корозії сталі у стерильному середовищі Постгейта «В» і за наявності СВБ бактерій. Аналіз отриманої залежності коефіцієнта інгібування від природи інгібітора показав, що ефективність досліджуваних інгібіторів у стерильних умовах практично рівноцінна і знаходилася в межах 2,4...2,9. При внесенні в стерильне середовище накопичувальної культури СВБ ефективність інгібітора «Н» незначно зростала, натомість для всіх решти інгібіторів спостерігалось монотонне наростання ефективності, максимальною з яких володів інгібітор «Ж» (коефіцієнт інгібування дорівнював 12,3). Ефективність захисної дії інгібіторів на корозію сталевих зразків марки 17Г1С, зумовленої СВБ бактеріями, представлена на рис. 3.

За ефективністю захисної дії до пригнічення швидкості корозії сталевих зразків, зумовленої СВБ бактеріями, досліджені інгібітори корозії відносно сталі 17Г1С за присутності СВБ розміщуються в наступний ряд:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{«Ж»} & > & \text{«Г»} & > & \text{«М»} & > & \text{«Н»} \\ Z, \% & 91,9 & 90,7 & 89,6 & 68,8 \end{array}$$

Високий ступінь захисту металу від корозії досліджених інгібіторів за присутності СВБ пов'язаний, очевидно, з тим, що дані інгібітори, сорбуючись на поверхні сталі, здатні впливати на процес виділення водню на поверхні, що призводить до гальмування каталітичної функції СВБ як деполаризаторів катодного процесу.

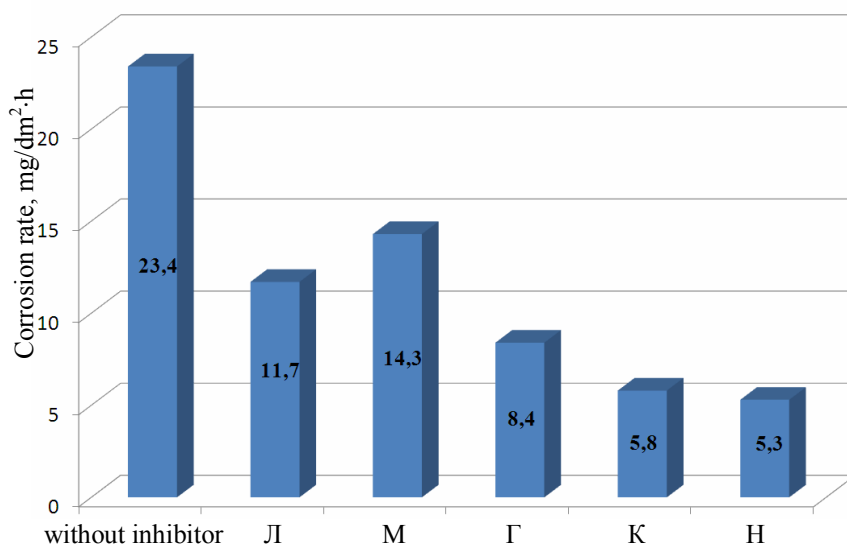


Рис. 2. Вплив інгібіторів на швидкість корозії сталі 17Г1С під впливом корозійно-активної асоціації мікроорганізмів.

Fig. 2. Effect of inhibitors on the corrosion rate of the 17G1S steel influenced corrosion-active association of microorganisms.

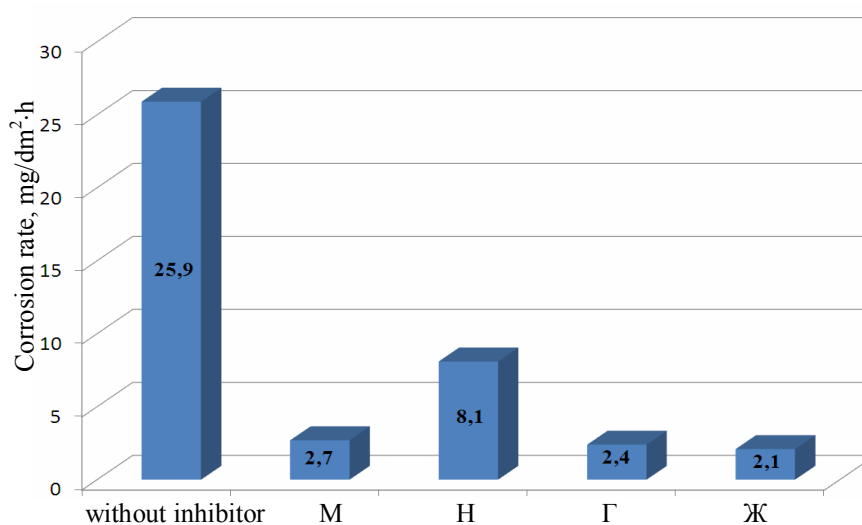


Рис. 3. Ефективність дії інгібіторів на корозію металу під дією СВБ бактерій.

Fig. 3. Effectiveness of inhibitors for metal corrosion under the influence of SRB bacteria.

Оскільки життєдіяльність бактерій циклу сірки – СВБ та ТБ – призводить до найбільш чутливих корозійних пошкоджень металу, ми вважали за доцільне дослідити вплив похідних діоксодекагідроакридину як інгібіторів корозії саме на ці групи мікроорганізмів та порівняти з ефективністю дії інгібітора «Ж», який проявляв максимальну активність серед промислових інгібіторів. Нами була досліджена активність пригнічення росту СВБ бактерій роду *Desulfotomaculum sp.* та тіонових бактерій *Thiobacillus sp.* Дослідження проводили, використовуючи дві концентрації інгібіторів 0,2 і 0,5 г/дм³ поживного середовища. Максимально ефективним по відношенню до СВБ бактерій виявився інгібітор «Ж», який при концентрації 0,2 г/дм³ пригнічував ріст мікроорганізмів на 93,3%, а при збільшенні концентрації до 0,5 г/дм³ відповідний показник склав 97,9%. Близькою до наведених значень була ефективність пригнічення росту СВБ інгібіторами **1/0** – 1,8-діоксо-3,3,6,6,9-пентаметил-10-феніл-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагідроакридин та **3/0** – 1,8-діоксо-3,3,6,6,9-пентаметил-10-(4'хлорфеніл)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагідроакридин, які при концентрації 0,5 г/дм³ блокували ріст СВБ бактерій на 93,8% та 97,7% відповідно. Іншим показником, який характеризує активність інгібіторів корозії, є їх вплив на швидкість корозійних процесів. Результати таких досліджень показані на рис. 4, з якого видно, що швидкість корозії металевих зразків за наявності досліджуваних інгібіторів зменшувалась у відповідності до раніше визначеної активності блокування росту СВБ бактерій. Високий рівень блокування біокорозійних процесів показали інгібітори **1/0**, **3/0** та «Ж».

Швидкість корозії за їх присутності зменшувалась з 29,6 мг/дм² · добу до 3,8; 1,7 і 2,4 мг/дм² · добу відповідно, що забезпечувало ступінь захисту металу від біокорозії даними інгібіторами на 87,1%, 94,3% і 91,9%. Дослідження дії похідних діоксодекагідроакридину та інгібіторів корозії промислового виробництва на ацидофобні тіонові бактерії *Thiobacillus sp.* показали, що максимально ефективними по відношенню до цієї групи мікроорганізмів виявились інгібітори **1/0** серед похідних діоксодекагідроакридину та інгібітор «Ж» серед промислових інгібіторів, які проя-

вили ступінь блокування росту 95,8% та 97,1% відповідно та майже на 90% зменшували швидкість корозії під впливом тіонових бактерій.

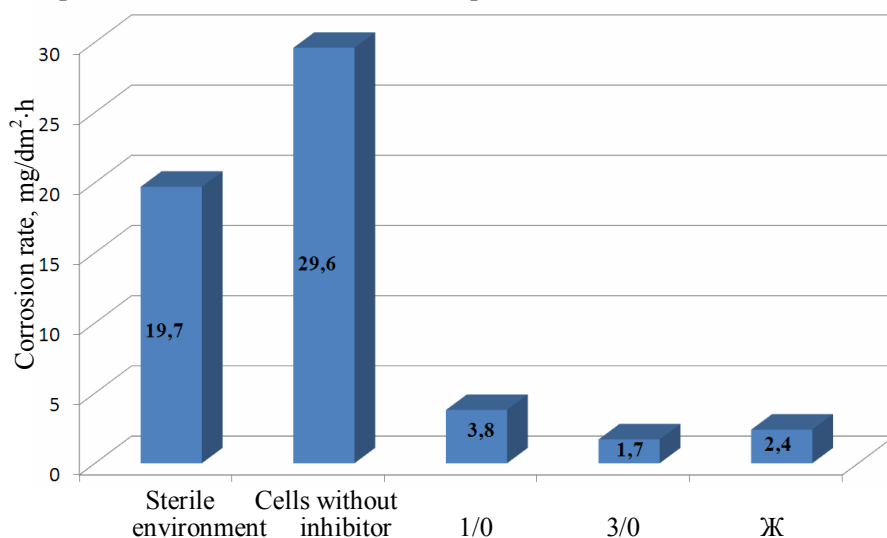


Рис. 4. Пригнічення швидкості корозії металу під дією бактерій роду *Desulfotomaculum sp* за присутності інгібіторів.

Fig. 4. Inhibition of metal corrosion rate under *Desulfotomaculum sp* kinds of bacteria in the presence of inhibitors.

Підсумовуючи отримані результати, можна рекомендувати одночасне застосування в ізоляційних покриттях двох ефективних інгібіторів **1/0** та **«Ж»**, кожний з яких буде виконувати свою стратегічну захисну функцію. Інгібітор **1/0** швидко та якісно знешкодить більшу частину небезпечних бактерій, інгібітор **«Ж»** забезпечить неможливість мікробної колонізації поверхні металу упродовж тривалого часу експлуатації підземних споруд.

ВИСНОВКИ

Експериментально встановлено закономірності зміни ефективності промислових інгібіторів та похідних діоксодекагідроакридину на швидкість мікробної корозії сталі під дією СВБ, ТБ та корозійноактивної асоціації мікроорганізмів. Найбільш ефективним серед промислових інгібіторів виявився інгібітор **«Ж»**, а серед похідних діоксодекагідроакридину – інгібітор **1/0**, які можуть використовуватися при моделюванні інноваційних композицій поліфункціональних інгібувальних систем для протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних трубопроводів.

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. 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. Борецька О.М., Козлова І.П. Біоплівка на поверхні металу як фактор мікробної корозії // Мікробіол. журн. – 2010. – Т. 72. – № 3. – С. 57-64.
4. Бикоррозия стальных конструкций / В.М. Кушнаренко, Ю.А. Чирков, В.С. Репях и др. // Вестник ОГУ. – 2012. – Т. 142, № 6. – С. 160-164.
5. Андерсен Р.К., Эфенди-заде С.М. Бактерициды для борьбы с биокоррозией в нефтяной промышленности. – М.: ВНИИОЭНГ, 1989. – 11 с.
6. Booth G.H., Cooper A.W., Tiller A.K. Criteria of soil aggressiveness to wards buried metals // Br. Corros. J. – 1968. – Vol. 2. – P. 104-118.
7. Connel W.E., Patrick W.H. Jr. Sulfatereductionin soil: effects of redox potential and pH // Science. 1968. – Vol. 159, № 3810. – P. 86-89.
8. Липович Р.Н., Гоник А.А., Низамов К.Р. Микробиологическая коррозия и методы ее предотвращения. – М.: ВНИИОЭНГ, 1977. – 46с.
9. Бойченко С.В., Кучма Н.М. Забезпечення біологічної стабільності вуглеводневих палив // Вісник НАУ. – 2004. – № 4. – С. 161-164.
10. 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.
11. Сухотин А.М. Техника борьбы с коррозией. – Л.: Химия, 1980. – 223 с.
12. Polutrenko M., Pilyashenko-Novokhatnyi A. Effect of nitrogenated corrosion inhibitors on the growth and ferment activity of sulfur cycle bacteria // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, No. 4. – P. 471-477.
13. ДСТУ 3999-2000. «Покриття захисні полімерні, нафтобітумні та кам'яновугільні. Методи лабораторних випробувань на біостійкість». – К.: Держстандарт України, 2001. – 16 с.