

Мирослава ПОЛУТРЕНКО¹, Павло МАРУЩАК²

ІНГІБІТОРНИЙ ЗАХИСТ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ ВІД СУМІСНОГО ВПЛИВУ СУЛЬФАТВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ ТА ТІОНОВИХ БАКТЕРІЙ

¹*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна.
E-mail: polutrenkoms@gmail.com*

²*Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя
вул. Руська 56, м. Тернопіль, 46001, Україна.
E-mail: maruschak.tu.edu@gmail.com*

Miroslava POLUTRENKO¹, Pavlo MARUSCHAK²

INHIBITORY PROTECTION OF PIPE STEELS FROM THE COMBINED EFFECTS OF SULFATE REDUCING AND THIONIC BACTERIES

¹*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas
15, Karpatsks St., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine.
E-mail: polutrenkoms@gmail.com*

²*Ternopil Ivan Puliuj National Technical University
56, Ruska St., Ternopil, 46000, Ukraine.
E-mail: maruschak.tu.edu@gmail.com*

ABSTRACT

Is analyzed the combined effect of sulfate-reducing (SRB) and thionic (TB) bacteria on the corrosion rate of pipe steels of 17G1C-U and st.20 in a mixture of nutrient media. It was found that in a mixture of sterile Postgate B and Beyerink media in a 1: 1 volume ratio inoculated with SRB and TB cells, the corrosion rate is higher compared to the effect of SRB and TB monocultures. In comparative conditions of experiments steel st.20 corrodes at a speed of 4 (4.3) times lower than that of steel 17G1C-U, which is probably due to the influence of the component composition of steel. Investigated the effect of corrosion inhibitors based on dioxodecahydroacridine derivatives (Ing. 1) and Quaternary ammonium salts (Ing. 2) on the blocking of corrosion processes. It was found that the highest degree of protection of the metal against biocorrosion (94.6 %), caused by the combined effect of SRB and TB by bacteria, was shown by Ing. 2 at a concentration of 0.5 % for 17G1C-U steel.

KEY WORDS: *inhibitory protection, biocorrosion, pipe steel, bacteria.*

ВСТУП

В процесі тривалої експлуатації підземні трубопроводи піддаються корозійним ураженням під дією ґрунтових мікроорганізмів (МО). Серед асоціації ґрунтових мікроорганізмів сульфатвідновлювальні (СВБ) та тіонові (ТБ) бактерії є найбільш корозійно агресивними щодо металу трубних сталей в підземному середовищі [1-6]. Під дією ґрунтових мікроорганізмів як аеробних так і анаеробних проходить деградація захисного ізоляційного покриття з подальшим його розтріскуванням і відшаруванням, у результаті чого розвивається корозія під ізоляційним покриттям, наслідком руйнування якої є виразки на металі (рис.1, а, б).

На сьогодні вплив СВБ та ТБ бактерій на корозію металу трубопровідних сталей в індивідуальних середовищах Постгейта «В» та Бейеринка є достатньо добре вивченим [1,7]. Разом з тим, важливо оцінити їх сумісний вплив в суміші поживних середовищ на кінетику біокорозійних процесів та структурні зміни металу мігістральних трубопровідних систем.



Рис. 1. Деградація ізоляційного покриття (а) та корозійні ураження металу (b) МГ "Пасічна-Тисмениця".

Fig. 1. Degradation of the insulating coating (a) and corrosion damage of metal (b) of MG "Pasichna-Tysmenytsia".

Метою даної роботи є оцінка впливу клітин СВБ роду *Desulfovibriosp.* шт. Київ-10 і *Thiobacillus sp. um.* ПАС-7 за їх сумісної дії в суміші поживних середовищ Постгейта «В» та Бейеринка на швидкість корозії трубних сталей 17Г1С-У та Ст. 20 та структурні зміни металу під дією корозійних уражень.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктом дослідження слугували зразки трубної сталі 17Г1С-У та сталі 20 розміром 10x30x1,0 mm з не експлуатованої труби.

Клітини СВБ роду *Desulfovibrio sp.* шт. Київ-10 вирощували на рідкому середовищі Постгейта «В» в термостаті при температурі 28°C протягом 14 h. Чисті колонії сульфатредукторів отримували на напіврідкому середовищі Постгейта «В» шляхом посіву методом десятикратних розведень. *Thiobacillus sp. um.* ПАС-7 був ізольований з відвалів золотоносної руди з Південної Африки. Для культивування тіонових бактерій використовували середовище Бейеринка складу (g/l): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 5,0; NaHCO_3 – 1,0; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0,2; NH_4Cl – 0,1; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,1. Вода дистильована – 1,0 l [8]. Контрольним середовищем слугувала суміш стерильних середовищ Постгейта «В» і Бейеринка у об'ємному співвідношенні 1:1. Для досліджень були вибрані інгібітори на базі похідних діоксодекагідроакридину (інг. 1) та четвертинних амонійних солей (інг. 2).

По закінченні досліджень зразки металу піддавали механічній та хімічній обробці для видалення з їх поверхні продуктів корозії.

Швидкість корозії металевих зразків визначали за гравіметричним показником швидкості корозії (K_g):

$$K_g = (m - m_0) / S \tau \text{ (mg/dm}^2\text{day)},$$

де: m – кінцева маса зразка, mg; m_0 – маса зразка до корозії, mg; S – площа поверхні зразка, dm^2 ; τ – час експозиції, day.

Бактерицидні властивості досліджуваних інгібіторів визначали згідно ДСТУ 3999-2000 [9]. Концентрація інгібіторів становила 0,5 і 1,0%. Ефективність досліджуваних інгібіторів характеризували за величиною ступеня захисної дії інгібіторів (Z), розрахованого за формулою:

$$Z = K_g - K_{g1} / K_g \cdot 100 \%,$$

де: K_g – швидкість корозії в неінгібованому середовищі, $\text{mg/dm}^2\text{day}$; K_{g1} – швидкість корозії в присутності інгібіторів, $\text{mg/dm}^2\text{day}$.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 представлено швидкість корозії сталі 17Г1С-У в суміші середовищ Постгейта «В» та Бейеринка під дією СВБ, ТБ бактерій та їх сумісному впливі в порівнянні зі швидкістю корозії в суміші стерильних середовищ Постгейта «В» та Бейеринка, взятих в об'ємному співвідношенні 1: 1.

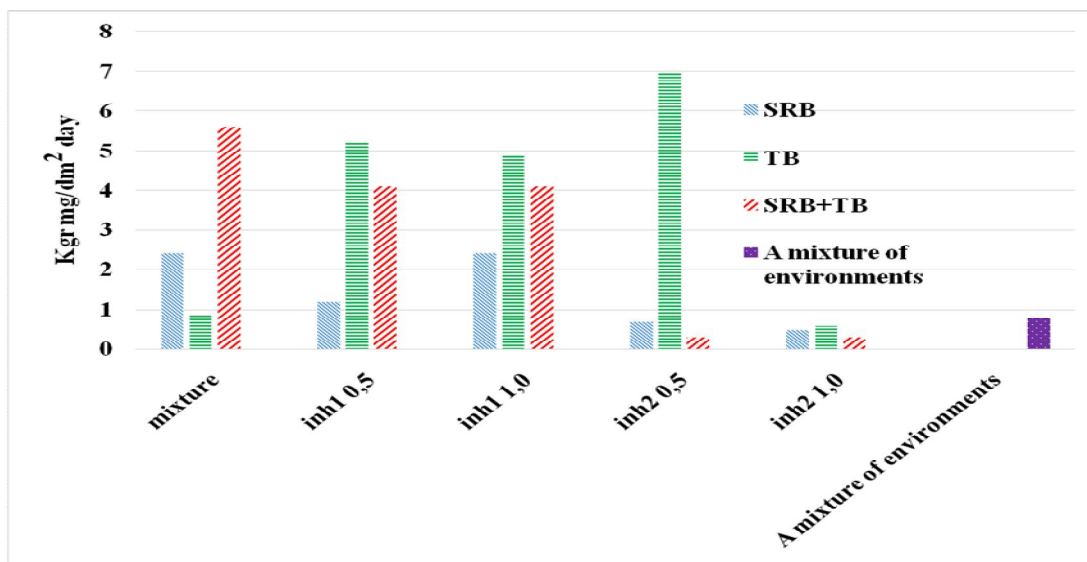


Рис.2. Швидкість корозії сталі 17Г1С-У під дією СВБ, ТБ бактерій та їх сумісному впливі.
 Fig.2. Corrosion rate of steel 17G1C-U under the influence of SRB, TB of bacteria and their joint influence.

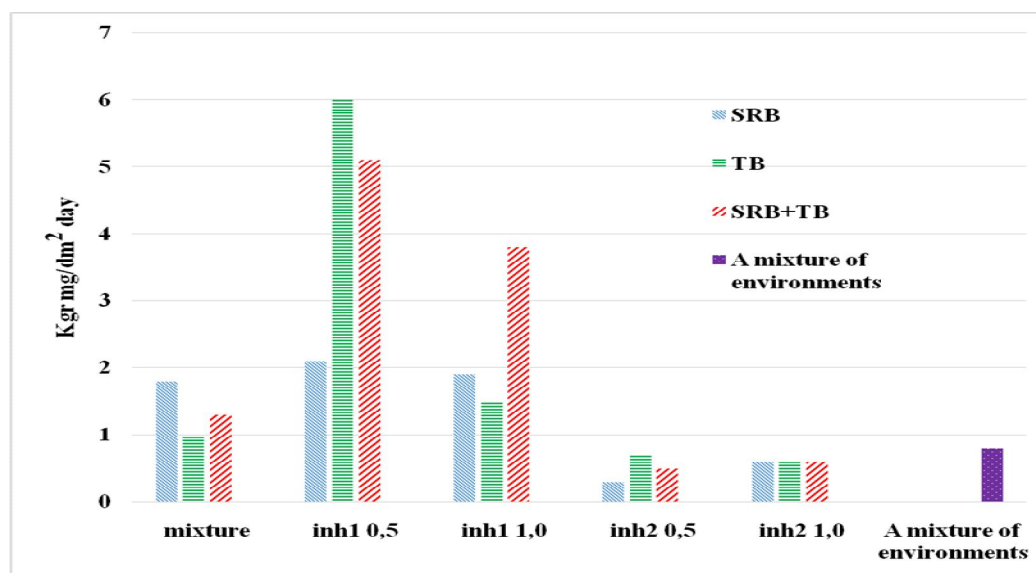


Рис. 3 Вплив мікроорганізмів на швидкість біокорозійних процесів сталі 20.
 Fig. 3 Influence of microorganisms on the rate of biocorrosion processes steel 20.

Встановлено, що в суміші стерильних середовищ Постгейта «В» і Бейеринка у об'ємному співвідношенні 1:1, інокульованих клітинами СВБ і ТБ швидкість корозії металу зростає більше, ніж в 2 (2,33) рази, порівняно з впливом СВБ і в 6 (6,22) разів є вищою, порівняно з впливом ТБ бактерій. Одержані дані вказують на те, що при сумісній дії СВБ і ТБ бактерій на корозійні ураження металу переважаючий вплив мають СВБ бактерії. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що аеробні ТБ бактерії, споживаючи кисень, створюють сприятливі анаеробні умови для розвитку СВБ. Візуальний огляд зразка сталі після експозиції показав, що на зразку сталі наявні як СВБ, так і ТБ бактерії, хоча переважає ріст СВБ, про що свідчить ширша темна смуга, на стінках пробірки наявні ТБ клітини, на дні середовища розвиваються СВБ.

В порівняльних умовах проведення дослідів сталь 20 в суміші середовищ, інокульованих клітинами СВБ і ТБ бактерій, кородує зі швидкістю в 4,3 рази меншою, порівняно зі сталлю марки 17Г1С-У (рис. 3).

Таке значне зменшення швидкості біокорозійних процесів при переході від однієї марки сталі до іншої зумовлено, ймовірно, впливом компонентного складу сталі. Візуальний огляд середовища показав ріст СВБ, металевий зразок прокородований.

За аналізом отриманих залежностей, приведених на рис. 2 виявлено, що при внесенні в суміш середовищ, інокульованих клітинами СВБ і ТБ, 0,5 % інг.1 швидкість корозії сталі 17Г1С-У знизилася майже на 27 (26,79) %, що свідчить про незначну інгібуючу дію інгібітора. В даному випадку на сталевому зразку спостерігали біоплівку з СВБ клітин, на стінках пробірки ТБ, на дні пробірки сліди біогенного ферум-сульфіду. Підвищення концентрації інгібітора до 1,0% не пригнітило біокорозійні процеси.

Високу ефективність блокування біокорозійних процесів (94,6 %) проявив інг. 2 концентрацією 0,5 %, що свідчило про відсутність корозії на сталевому зразку та наявний ріст культур мікроорганізмів. Встановлено, що в діапазоні зміни концентрації інг.2 (0,5-1,0 %) ефективність блокування біокорозійних процесів залишається незмінною.

При додаванні інг.1 концентрацією 0,5 % в суміш середовищ, інокульованих клітинами СВБ і ТБ, швидкість корозії сталі 20 зростає майже в 4 (3,92) рази. Отримані результати свідчать про те, що даний інгібітор, втративши свою інгібувальну функцію, ініціює розвиток біокорозійних процесів і, як наслідок, зумовлює ріст СВБ. При подальшому збільшенні концентрації інгібітора до 1,0 % не спостерігали збільшення швидкості корозії, а, навпаки, пригнічення розвитку біокорозійних процесів на 34 (34,2) %, порівняно з концентрацією 0,5%. Сталевий зразок вкритий біоплівкою з СВБ клітин, у середовищі ТБ, про що свідчать їх колонії жовтуватого кольору. При сумісній дії СВБ і ТБ в інг.2 концентрацією 0,5 % і 1,0 % блокує розвиток біокорозії на 61,5 та 53,8 %.

Таблиця 1. Вплив природи інгібітора за наявності МО в суміші середовищ на ступінь захисту зразків сталі 17Г1С-У та сталі 20

Table 1. Effect of the nature of the inhibitor in the presence of MO in the mixture of media on the degree of protection of samples of steel 17G1C-U and Steel 20

Марка сталі	Інгібітор	Концентрація інгібітора, %	МО	Ступінь захисту Z, %
17Г1С-У	-	-	-	відсутній
	1	0,5	ТБ	відсутній
		0,5	СВБ	50,0
		0,5	СВБ+ТБ	26,8
		1,0	ТБ	відсутній
		1,0	СВБ	відсутній
		1,0	СВБ+ТБ	26,8
	2	0,5	ТБ	відсутній
		0,5	СВБ	70,8
		0,5	СВБ+ТБ	94,6
		1,0	ТБ	33,3
		1,0	СВБ	79,2
		1,0	СВБ+ТБ	94,6
	Сталь 20	-	-	-
1		0,5	ТБ	відсутній
		0,5	СВБ	відсутній
		0,5	СВБ+ТБ	відсутній
		1,0	ТБ	відсутній
		1,0	СВБ	відсутній
		1,0	СВБ+ТБ	відсутній
2		0,5	ТБ	30,0
		0,5	СВБ	88,9
		0,5	СВБ+ТБ	61,5
		1,0	ТБ	40,0
		1,0	СВБ	66,7
		1,0	СВБ+ТБ	53,8

Результати проведених досліджень показали, що найвищий ступінь захисту металу від біокорозії (94,6 %), спричиненої сумісним впливом СВБ і ТБ бактеріями, проявив інг. 2 концентрацією 0,5% для сталі 17Г1С-У (табл. 1).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що в суміші стерильних середовищ Постгейта «В» і Бейеринка у об'ємному співвідношенні 1:1, інокульованих клітинами СВБ і ТБ, швидкість корозії є вищою порівняно з впливом монокультур СВБ і ТБ.

В порівняльних умовах проведення дослідів сталь 20 в суміші середовищ при сумісному впливі СВБ і ТБ бактерій, кородує зі швидкістю в 4 (4,3) рази меншою, порівняно зі сталлю марки 17Г1С-У, що зумовлено, ймовірно, впливом компонентного складу сталі.

Найвищий ступінь захисту металу від біокорозії (94,6%), спричиненої сумісним впливом СВБ і ТБ бактеріями, проявив інг. 2 концентрацією 0,5% для сталі 17Г1С-У.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мікробна корозія підземних споруд // К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева [та ін.] – К.: Наукова думка, 2005. – 258 с.
2. Є.І. Крижанівський, Г.М. Никифорчин. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: науково-технічний посібник: у 3-х томах / за ред. В.В. Панасюка. – Т. 2: // Деградація нафтопроводів і резервуарів та її запобігання. – Івано-Франківськ: Вид-во Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, 2011. – 447 с.
3. Стрижевский И.В. Подземная коррозия и методы защиты // И.В. Стрижевский. – М.: Металлургия, 1986. – 112 с.
4. Степачов В., Лемешинський П. Основні аспекти впливу біологічних чинників на розвиток корозійних процесів підземних сталевих трубопроводів // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. Львів. – Спец. випуск № 8. – С. 645-649.
5. Polutrenko M.S., Maruschak P.O., Prentkovskis O. The role of the biological factor in the corrosion damage of the metal of underground oil and gas pipelines // Proc. of the 20-th International Conference transport Means. – 2016. – P.424-427.
6. Influence of soil microorganisms on metal corrosion of underground pipelines / M. Polutrenko, P. Maruschak, A. Tymoshenko, A. Sorochak // Korozie a ochrana material. – 2018. – P. 54–59.
7. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти / І.П. Козлова, О.С. Радченко, Л.Г. Степура [та ін.] - К.: Наукова думка, 2008 – 527 с.
8. ДСТУ3291-95 Методи оцінки біокорозійної активності ґрунтів і виявлення наявності мікробної корозії на поверхні металевих підземних споруд». - Київ.: Держстандарт України, 1996. – 28 с.
9. ДСТУ 3999-2000.«Покриття захисні полімерні, нафтобітумні та кам'яновугільні. Методи лабораторних випробувань на біостійкість». - Київ.: Держстандарт України, 2001. – 16 с.