

МАШИНИ, ОБЛАДНАННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

УДК 622.4.076:620.197.6

БІОСТІЙКІСТЬ ЗАХИСНИХ ІЗОЛЯЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ

М.С. Полутренко

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42353,
e-mail: no@nimg.edu.ua

Проведено аналіз сучасного стану ізоляційних матеріалів. Виділено асоціації вуглеводеньокиснювальних та денітрифікувальних бактерій з пошкодженого бітумного покриття (болотиста ділянка) магістрального газопроводу «Пасічна-Долина». Досліджено мікробну стійкість до дії вуглеводеньокиснювальних та денітрифікувальних бактерій мастик, модифікованих інгібіторами корозії (біоцидами) на основі четвертинних амонійних солей та похідних діоксидекагідроакридину. Шляхом модифікації базової мастики марки МБПІД-1 нітрогеновмісними інгібіторами корозії (біоцидами) розроблено композиції інноваційних модифікованих мастик та досліджено їх характеристики. Встановлено поліфункціональність досліджуваних інгібіторів, можливість не лише стабілізувати електрохімічну ситуацію, але й пригнічувати життєдіяльність корозійнонебезпечних мікроорганізмів. Запропоновано ефективні захисні ізоляційні покриття на бітумно-полімерній основі для захисту підземних споруд від мікробіологічної корозії.

Ключові слова: біостійкість, покриття, мастики, інгібітори

Проведен анализ современного состояния изоляционных материалов. Выделены ассоциации углеводородокисляющих и денитрифицирующих бактерий из поврежденного битумного покрытия (заболоченный участок) магистрального газопровода «Пасечная-Долина». Исследована микробная устойчивость к воздействию углеводородокисляющих и денитрифицирующих бактерий мастик, модифицированных ингибиторами коррозии (биоцидами) на основе четвертичных аммонийных солей и производных диоксидекагидроакридина. Путем модификации базовой мастики марки МБПИД-1 азотсодержащими ингибиторами коррозии (биоцидами) разработаны композиции инновационных модифицированных мастик и изучены их характеристики. Установлена полифункциональность исследуемых ингибиторов, возможность к стабилизации электрохимической ситуации и подавлению жизнедеятельности коррозионноопасных микроорганизмов. Предложены эффективные защитные изоляционные покрытия на битумно-полимерной основе для защиты подземных сооружений от микробиологической коррозии.

Ключевые слова: биостойкость, покрытия, мастики, ингибиторы

The analysis of the current state of insulation materials has been carried out. Associations of hydrocarbon oxidizing and denitrifying bacteria were sorted out from damaged asphalt blocks (wetland) in the gas-main pipeline "Pasichna-Dolyna". Microbial resistance to influence of hydrocarbon and denitrifying bacteria in luting modified by corrosion inhibitors (biocides) based on quaternary ammonium salts and derivatives of dioxycdecahydroacridin have been examined. Modifying the basic luting MBPID-1 by nitrogen-containing corrosion inhibitors (biocides) innovative compositions have been developed and their characteristics have been studied as well. Multifunctionality of examined inhibitors has been determined that not only stabilize the electrochemical situation and also reduce vital activity of corrosion microorganisms. Effective protective insulating coatings based on bituminous-polymerous material have been offered in order to protect underground facilities from microbial corrosion.

Key words: biological stability, coatings, luting, inhibitors

Технічний стан і надійна експлуатація підземних металоконструкцій, основними з яких є трубопроводи, визначається якістю ізоляційного покриття, головним чинником якого є біостійкість. Останнім часом значна увага приділяється важливій науково-технічній проблемі - наданню ізоляційним матеріалам мікробної стійкості для захисту підземних споруд від біо-

пошкоджень, зумовлених руйнівним впливом бактерій деструкторів [1-3].

В умовах підземного середовища руйнівний вплив на метал проявляють, як правило, асоціати бактерій: денітрифікувальних (ДНБ), вуглеводеньокиснювальних (ВОб), сульфатвідновлювальних (СВВ), домінантами яких виступають сульфатвідновлювальні бактерії.



а)



б)

Рисунок 1 – Дефекти бітумної ізоляції

Основними чинниками, які впливають на інтенсивність протікання процесу біокорозії в підземному середовищі, є такі:

- питомий опір ґрунтів менше 20 Ом·м;
- вологість ґрунту більше 20%;
- глинисті ґрунти з нейтральними або слаболужним рН-фактором (6-8,5);
- наявність ділянок з відшаруванням та пошкодженням захисного покриття.

В результаті мікробної деструкції відбувається деградація захисного ізоляційного покриття: відбуваються зміни фізико-механічних властивостей матеріалів, зменшується їх міцність, адгезійні характеристики, внаслідок чого

втрачається головна функція покриттів – захист металу від корозії (рис. 1 а-б).

Вивченню біостійкості полімерних матеріалів, зокрема поліетилену, поліетиленового покриття «Полікен 980-25», Нітто-53-635, полівінілхлориду, поліуретану, нафтобітумних покриттів з різними добавками присвячено роботи авторів Інституту мікробіології і вірусології НАН України [1, 4-5]. Оскільки традиційні нафтобітумні покриття уражуються мікроорганізмами значно більше, ніж інші матеріали, через вміст ряду компонентів, які бактерії використовують як трофічний субстрат, то модифікація їх біоцидними речовинами, які пригнічують зрос-



Рисунок 2 – Деградація бітумного покриття

тання і розвиток корозійноактивних мікроорганізмів, з метою надання покриттям біостійкості є актуальною задачею як в науковому, так і практичному аспектах. Встановлено, що найбільш значної дії бактерій зазнає нафтовий бітум в агресивних і дуже агресивних ґрунтах. За тривалої експлуатації трубопроводів з бітумним покриттям в трасових умовах проходить деградація ізоляційного покриття з втратою його діелектричних властивостей, а з часом можливе розтріскування захисного покриття, розвивається підплівкова корозія, внаслідок якої утворюються ямки на металі (рис. 2).

Ефективним засобом підвищення мікробіологічної стійкості і, відповідно, захисних властивостей бітумно-полімерної ізоляції магістральних трубопроводів є модифікація продуктами промислової переробки кам'яновугільної (інгібітори Нефган) і сланцевої смол (мастило дорожнє, сланцева смола (фракція), пек кукер-солю).

Слід зазначити, що введення модифікаторів до складу ізоляційного покриття не погіршує його фізико-механічні та ізоляційні параметри, а призводить до підвищення протикорозійних характеристик. Тому при розробці протикорозійної ізоляції трубопроводів і технологічних процесів виробництва покриттів необхідно враховувати селективну дію інгібітор-біоцидних модифікаторів у системі "покриття-модифікатор" на різні види ґрунтових бактерій. З огляду на це, важливо корегувати рецептуру композицій захисних матеріалів залежно від біокорозійної активності (складу і концентрації мікроорганізмів) ґрунтів на трасах трубопроводів у конкретних регіонах.

Найстійкішими до дії мікроорганізмів є високомолекулярні полімери: поліетилен, полістирол, полівінілхлорид, різні пластмаси (фенольні, кремнійорганічні, фторопластові).

Біопошкодження поліетилену має поверхневий характер і залежить від природи стабілізаторів і молекулярної маси [1-2]. Бактерії інтенсивно руйнують матеріали з низькою молекулярною масою (до 30 000). Встановлено, що біопошкодження поліетилену відбувається тільки після попередньої дії на нього небіологічних факторів. Зокрема під дією світла і тепла, а також опромінення, внаслідок старіння поліетилену, відбувається деструкція полімерних ланцюгів, що полегшує подальшу деградацію покриття мікроорганізмами і супроводжується різким зниженням його біостійкості.

Під впливом денітрифікувальних, сульфат-відновлювальних бактерій знижувались фізико-механічні показники полімерних покриттів: відносне подовження – на 19, міцність до розриву – на 37%. На зразках покриттів після дії на них бактерій спостерігалось пошкодження клейової основи. Пошкоджуючи клейовий шар захисного покриття, бактерії порушують адгезію до металу, що, в свою чергу, спричинює його деградацію [2].

В Фізико-механічному інституті імені Г.В. Карпенка (м.Львів) розроблено кремнійорганічні композиції (емалі) під загальною маркою КО-ФМІ для протикорозійного захисту магістральних і комунальних трубопроводів різного призначення [6]. В ході вивчення стійкості кремнійорганічних покриттів КО-ФМІ до дії ґрунтових бактерій використовували асоціацію виділених з ґрунтів, що прилягають до

прокородованих газопроводів денітрифікувальних бактерій, про активність якої свідчив інтенсивний ріст ДНБ через 2-3 тижні, а потім почорніння середовища від утворення біогенного сульфиду заліза [7]. Крім того, використовували культури вуглеводеньокиснювальних (ВОБ), сульфатвідновлювальних (СВБ), тіонових (ТБ) і залізовідновлювальних (ЗВБ) бактерій. Титр бактерій в природному ґрунті складав: ДНБ - 10^7 , ВОБ і СВБ - 10^3 , ТБ - 10^2 і ЗВБ - 10^5 клітин на 1г ґрунту; в поживному середовищі - 10^6 клітин на 1 мл. За час експозиції, що становив 3 і 8 місяців, покриття КО-ФМІ проявили сильну бактеріцидну дію до ВОБ, СВБ і ТБ і достатньо сильну до ДНБ і ЗВБ.

Для підвищення ресурсу та надійності протикорозійних ізоляційних покриттів на відкритих ділянках магістральних трубопроводів і в місцях переходу земля-повітря в світовій практиці широко використовують поліуретанові покриття з високою атмосферною та хімічною стійкістю [8].

Перспективними в цьому напрямі є покриття на основі поліуретану, модифікованого перхлорвініловою смолою [9], які володіють високими бар'єрними характеристиками в різних агресивних середовищах. Однак, у разі наскрізного пошкодження покриттів і проникнення середовища до субстрату активно розвивається підплівкова корозія металу.

Поліуретанові захисні покриття металевих конструкцій та алюмінієвих авіаційних паливних баків, які експлуатуються в морській воді, пошкоджуються мікроорганізмами аж до відшарування і руйнування покриття [2]. Тому важливо для прогнозування мікробіологічної стійкості захисного ізоляційного матеріалу враховувати дані щодо стійкості не лише полімерної смоли, а й інших компонентів, які входять до їх складу (пластифікаторів, наповнювачів). У зв'язку з тим, що концентрація пластифікаторів у полімерних матеріалах значна (до 30-70%), їх біостійкість визначається в основному біостійкістю використаного пластифікатора. Введенням наповнювачів до складу полімерних матеріалів регулюють їх механічні властивості.

Таким чином, аналізуючи ситуацію з питань підвищення ефективності протикорозійного захисту підземних споруд в нафтогазовому комплексі України, можна констатувати, що особливої актуальності набуває проблема мікробіологічного захисту підземних нафтогазопроводів під дією асоціацій корозійно-небезпечних мікроорганізмів.

В численних публікаціях українських і закордонних фахівців вказується на суттєвий вплив мікроорганізмів на процеси корозії підземних сталевих споруд, найпоширенішими з яких є магістральні, розподільні та комунальні трубопроводи [10-12]. Підставою для такого заключення стали дані натурних обстежень корозійних процесів і вивчення мікрофлори ґрунтів на півночі, в середній смузі Росії та України, Поволжі, на Кавказі, в Середній Азії та інших регіонах [12].

Хоча в базових і трасових умовах ізолювання сучасні двокомпонентні полімерні покриття українського та зарубіжного виробництва (поліуретанові - «Упікен» (Україна), «Протегол УР-Коутінг» 32-55» (Німеччина), «ЦЕЛ-600» (Канада), «Амберкоут-2000» (Канада), поліпоксидне «Сігма ТЦН 300» (Нідерланди), поліефірне «Балтофлейк» (Норвегія) та інші) потіснили «традиційні» нафтобітумні покриття, проте в найближче десятиліття вони збережуть свої позиції за рахунок цілеспрямованої їх модифікації термоеластопластами, високоефективними інгібіторами корозії та біоцидами, здатними пригнічувати життєдіяльність ґрунтових корозійно-активних мікроорганізмів. Комплексний підхід до процесів модифікації має значні перспективи і дозволить підвищити надійність протикорозійного захисту і тривалість служби модифікованих покриттів на нафтобітумній основі.

Нами розроблено нові композиції модифікованих бітумно-полімерних мастик інгібіторами корозії (біоцидами) на основі заводської бітумно-полімерної мастики, які є біостійкими до дії асоціатів бактерій (СВБ, ДНБ, ВОБ і ЗВБ), володіють підвищеною гідрофобністю та пластичністю. Практичне використання нових композиційних матеріалів підвищить не тільки надійність експлуатації підземних магістральних газонафтопроводів, але й суттєво збільшить міжремонтний період їх експлуатації, що сприятиме підтриманню надійної та ефективної експлуатації підземних трубопровідних систем [13].

Раніше нами було встановлено, що ряд нітрогеновмісних інгібіторів корозії на основі четвертинних амонійних солей і похідних діоксодекагідроакридину проявляють бактерицидні властивості до дії корозійнонебезпечних ВОБ і ДНБ бактерій. Хоча ВОБ бактерії не приймають безпосередньої участі в корозійних процесах, проте вони окислюють вуглеводні до вуглеводів, які є джерелом живлення для таких корозійнонебезпечних бактерій, як сульфатвідновлювальні бактерії. Під впливом ДНБ бактерій, які відновлюють нітрати до нітритів, а нітрити до таких газоподібних продуктів, як N_2 , N_2O , NO відбувається розтріскування ізоляційного покриття.

Метою даної роботи було вивчення біостійкості модифікованих мастик на базі заводської мастики з участю даних біоцидів до дії ВОБ і ДНБ бактерій.

Вивчення мікробної стійкості зразків модифікованих мастик проводили за методиками згідно з ДСТУ 3999-2000. Суть методу полягала у кількісному визначенні інтенсивності росту бактерій у присутності покриття як єдиного джерела вуглецю. Для цього були виділені асоціації вуглеводеньокиснювальних (ВОБ) та денітрифікувальних (ДНБ) бактерій з пошкодженого бітумного покриття магістрального газопроводу «Пасічна-Долина» (рис. 3).



Рисунок 3 – Пошкоджене бітумне покриття з МГ «Пасічна-Долина» (болотиста ділянка)

Варіанти мікробіологічних досліджень

I варіант	
Дослід	Контроль
Середовище Таусона + зразок «Л» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Таусона + зразок «Л»
Середовище Таусона + зразок «М» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Таусона + зразок «М»
Середовище Таусона + зразок «Н» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Таусона + зразок «Н»
Середовище Таусона + зразок «3/0» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Таусона+зразок «3/0»
Середовище Таусона + зразок «6/0» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Таусона+зразок «6/0»
Середовище Таусона + зразок «7/0» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Таусона+зразок «7/0»
II варіант	
Дослід	Контроль
Середовище Гільтая + зразок «Л» + асоціація бактерій ДНБ	Середовище Гільтая + зразок «Л»
Середовище Гільтая + зразок «М» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Гільтая + зразок «М»
Середовище Гільтая + зразок «Н» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Гільтая + зразок «Н»
Середовище Гільтая + зразок «3/0» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Гільтая +зразок «3/0»
Середовище Гільтая + зразок «6/0» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Гільтая +зразок «6/0»
Середовище Гільтая + зразок «7/0» + асоціація бактерій ВОБ	Середовище Гільтая +зразок «7/0»

Експериментальна частина

Досліди були поставлені у двох варіантах: на середовищі Таусона (без вуглеводню) і середовищі Гільтая.

У скляні колби об'ємом 200мл з відповідним поживним середовищем занурювали зразки модифікованих мастик інгібіторами «Л», «М», «Н», 3/0, 6/0, 7/0, які попередньо стерилізували етиловим спиртом і УФ-променями та інокулювали культурами вуглеводеньокиснювальних (ВОБ) і денітрифікувальних (ДНБ) бактерій у кількості 10^6 клітин/мл середовища. З комерційних міркувань назви інгібіторів «Л», «М» і «Н» не розголошуються. Інгібітори 3/0, 6/0 і 7/0 – похідні діоксодекагідроакридину.

Зразки модифікованих мастик витримували в термостаті за температури $28 \pm 2^{\circ}\text{C}$ протягом 90 діб. Після закінчення випробувань дослідні і контрольні колби зі зразками мастик оглядали візуально. Критеріями мікробної стійкості досліджуваних матеріалів згідно з ДСТУ 3999-2000 в порівнянні з контролем були:

- прозорість і відсутність пігментації середовища;

- відсутність плівки на поверхні середовища.

Отримані результати візуального огляду показали, що середовища Таусона і Гільтая, в яких проводилися випробування на стійкість до вуглеводеньокиснювальних і денітрифікувальних бактерій зразків мастик, були прозорими, плівок бактерій на їх поверхнях виявлено не було.

Таблиця 1 – Характеристики модифікованих мастик

Інгібітор		Температура розм'якшення, °С	Глибина проникнення голки, 0,1 мм	Розтяг, см	Адгезія плівки до мастики, Н/мм	Адгезія мастики до заґрунтованого металу, МПа
Назва	Вміст, %					
Базова		92	16	6,3	1,6	0,3
Л	0,05	93	15	6,6	1,5	0,3
Л	0,1	92	16	6,5	1,6	0,3
М	0,05	95	15	6,5	1,5	0,31
М	0,1	93	15	6,3	1,5	0,31

Отже, проаналізувавши отримані результати, можна стверджувати, що бітумно-полімерні ізоляційні мастики, модифіковані інгібіторами корозії «Л», «М», «Н», 3/0, 6/0, 7/0, є біостійкими до дії ВОБ і ДНБ.

Результати експериментальних досліджень є важливими з практичної точки зору, оскільки введення досліджених біоцидів до складу базової мастики дозволяє отримувати модифіковані мастики, а на їх основі захисні ізоляційні покриття, які будуть стійкими до руйнівного впливу ВОБ і ДНБ бактерій.

При цьому важливо відмітити поліфункціональність даних інгібіторів, які не тільки стабілізують електрохімічну ситуацію, але й пригнічують життєдіяльність корозійнонебезпечних мікроорганізмів, надаючи модифікованим мастикам біостійкості.

Були вивчені фізико-механічні характеристики мастик, модифікованих інгібіторами «Л» і «М» різної концентрації (табл. 1). Результати досліджень показали, що модифіковані мастики є більш пластичними порівняно з базовою мастикою, збільшення концентрації інгібітора з 0,05% до 0,1% мас. практично не впливає на адгезійні показники.

Одержання біостійких модифікованих мастик з участю нітрогеновмісних інгібіторів корозії з підвищеними пластичними властивостями та розроблення і практична реалізація біостійких модифікованих ізоляційних покриттів на бітумно-полімерній основі є одним із шляхів вирішення важливої науково-технічної проблеми мікробіологічного захисту підземних газонафтопроводів.

Оцінка біостійкості інгібіторів корозії під дією мікроорганізмів в процесі експлуатації ізоляційних покриттів може стати основою для прогнозування реакції довкілля на техногенне втручання в природне середовище.

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз сучасного стану біостійкості ізоляційних матеріалів.

2. Розроблено композиції модифікованих мастик з участю біоцидів «Л», «М», «Н», 3/0, 6/0 і 7/0.

3. Досліджено мікробну стійкість модифікованих мастик до дії ВОБ і ДНБ бактерій.

4. Досліджено фізико-механічні характеристики модифікованих бітумно-полімерних мастик інгібіторами корозії (біоцидами) «Л» і «М».

5. На основі одержаних біостійких модифікованих мастик планується розробити захисні ізоляційні покриття та випробувати їх в трасових умовах в ході переізоляції 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. – 527с.

3 Аллахвердиев Г.А. Изучение физико-механических свойств полимерных пленок под воздействием почвенных микроорганизмов / Г.А. Аллахвердиев, Т.А. Мартиросова, Р.Д. Таривердиев // Пласт. Массы. – 1967. – № 2. – С. 17-20.

4 Коптева Ж.П. Бактерицидные свойства антикоррозионных материалов на нефтебитумной и каменноугольной основе / Ж.П. Коптева, В.В. Занина, А.Е. Коптева [и др.] // Микробиол. журн. – 1988. – Т.50, № 1. – С. 87 – 91.

5 Крижанівський Є.І. Забезпечення мікробіологічної стійкості бітумно-полімерного ізоляційного покриття / Є.І. Крижанівський, Я.Т. Федорович, М.С. Полутренко [та ін.] // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2009. – № 3 (32). – С. 72-79.

6 Ніронович І.О. Протикорозійні термостійкі покриття на кремнійорганічній основі / І.О. Ніронович, Д.А. Коцюк, О.І. Целюх [та ін.] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 1994. – № 5. – С. 72-80.

7 Пашенко А.А. Полифункциональные элементоорганические покрытия / А.А. Пашенко. – К.: Вища школа, 1987. – 198 с.

8 Омельченко С.И. Модифицированные полиуретаны / С.И. Омельченко, Т.М. Кадурина. – Киев.: Наук. думка, 1983. – 238 с.

9 Ласкавенко Н.Н. Перхлорвинилполиуретановые пленкообразователи / Н.Н. Ласкавенко, С.Н. Омельченко, В.П. Привалко [и др.] // ЛКМ и их применение. – 1992. – № 6. – С. 14-17.

10 Антоновская Н.С. Коррозия стали в грунте под действием бактерий цикла серы / Н.С. Антоновская, А.И. Пиляшенко-Новохатный, И.А. Козлова [и др.] // Микробиол. журн. – 1985. – Т.47. – № 3. – С. 13-18.

11 Андреюк Е.И. Исследование микробиологической коррозии магистральных газопроводов и рекомендации по рациональной защите от нее / Е.И. Андреюк, И.А. Козлова, Ж.П. Коптева [и др.] // ЭИ ВНИИГазпрома, Газовая промышленность. – Сер. «Транспорт и подземное хранение газа». – Отечественный производственный опыт // Экспресс-информация. – М., 1986. – Вып.12. – С. 12-15.

12 Асфандияров Ф.А. Особенности коррозионного процесса стали в средах, содержащих сульфатовосстанавливающие бактерии и сероводород / Ф.А. Асфандияров, И.Г. Кильдабеков, К.Р. Низамов [и др.] // Коррозия и защита металлов в нефтегазовой промышленности. – 1982. – № 5. – С. 2-3.

13 Полутренко М. Мікробна стійкість модифікованих бітумно-полімерних мастик / М. Полутренко, Ж. Коптева, В. Заніна [та ін.] // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. Спец. випуск. – 2012. – № 9. – С. 247-251.

Стаття надійшла до редакційної колегії

11.09.12

Рекомендована до друку професором

В.Я. Грудзом