

ТРАНСПОРТ ТА ЗБЕРІГАННЯ НАФТИ І ГАЗУ

УДК 625.85, 665.775:691.58

ВПЛИВ НІТРОГЕНОВІСНИХ КОНДЕНСОВАНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ НА КОРОЗІЙНІ ПРОЦЕСИ ПІДЗЕМНИХ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ

*М.С. Полутренко**ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42353,
e-mail: no@nig.edu.ua*

Проведено комплекс досліджень щодо впливу нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів (похідних діоксодекагідроакридину) на корозійні процеси підземних металоконструкцій в присутності сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ). Експериментально встановлено вплив СВБ на інтенсифікацію швидкості корозійних процесів. Високий рівень блокування біокорозійних процесів більше ніж 94% під дією СВБ проявили інгібітор 3/0 (94,3%) та інгібітор 1/0 (87,1%), що відкриває перспективу їх використання для моделювання композицій поліфункціональних інгібуючих систем, в яких кожний з інгібіторів виконуватиме свою стратегічну роль. Проведено теоретичне оцінювання біорезистентності нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів на основі значень енергії розриву хімічних зв'язків між атомами Карбону фенольного ядра та атомами модифікуючих елементів. Встановлено біостійкість бітумно-полімерних ізоляційних мастик, модифікованих інгібіторами корозії 3/0, 6/0, 7/0, до дії вуглеводеньокиснювальних (ВОО) і денітрифікувальних (ДНБ) бактерій. Модифікація даними біоцидами бітумно-полімерних мастик дасть змогу отримувати захисні ізоляційні покриття, стійкі до руйнівного впливу ВОО і ДНБ бактерій.

Ключові слова: мастики, покриття, біокорозія, конденсовані гетероцикли

Проведен комплекс исследований влияния азотсодержащих конденсированных гетероциклов (производных диоксодекагидроакридина) на коррозионные процессы подземных металлоконструкций в присутствии сульфатредуцирующих бактерий (СРБ). Экспериментально установлено влияние СРБ на ускорение скорости коррозионных процессов. Высокий уровень блокировки биокоррозионных процессов свыше 94% под воздействием СРБ проявили ингибитор 3/0 (94,3%) и ингибитор 1/0 (87,1%), что открывает перспективу их использования для моделирования композиций полифункциональных ингибирующих систем, где каждый из ингибиторов будет выполнять свою стратегическую роль. Дана теоретическая оценка биорезистентности азотсодержащих конденсированных гетероциклов по значениям энергии разрыва химических связей между атомами углерода фенольного ядра и атомами модифицирующих элементов. Установлена биостойкость битумно-полимерных изоляционных мастик, модифицированных ингибиторами коррозии 3/0, 6/0, 7/0 к воздействию углеводородоокисляющих (УОО) и денитрифицирующих (ДНБ) бактерий. Модификация данными биоцидами битумно-полимерных мастик позволит получать защитные изоляционные покрытия, устойчивые к разрушительному воздействию УОО и ДНБ бактерий.

Ключевые слова: мастики, покрытия, биокоррозия, конденсированные гетероциклы

A set of studies was conducted on the effect of nitrogen-containing condensed heterocyclic (dioxidecahydroacridine derivatives) on the corrosion processes of underground metal constructions in the presence of sulfate-reducing bacteria. The effect of SRB on the intensification rate of corrosion processes was experimentally established. High level of biocorrosion process blocking (more than 94%) under the influence of SRB, were developed by inhibitor 3/0 (94.3%) and inhibitor 1/0 (87.1%), which opens up the prospect of using them for modeling compositions of polyfunctional inhibiting systems, where each of the inhibitors will perform its strategic role. The theoretical estimation was presented as for biological resistance of condensed nitrogen-containing heterocycles, based on the values of the chemical bond tensile energy among carbon atoms of the phenolic nucleus and atoms of modifying elements. The biological stability of bitumen-polymer insulating cements modified with corrosion inhibitors 3/0, 6/0, 7/0 to the action of hydrocarbon (DRR) and denitrifying (DNB) bacteria was established. The modification by these biocides of bitumen-polymer mastics will make it possible to produce protective insulating coatings, resistant to the destructive effect of DRR and DNB bacteria

Keywords: mastic, coatings, biocorrosion, condensed heterocycles

Актуальність проблеми

У процесі експлуатації підземних метало-конструкцій, левову частку серед яких складають нафтогазопроводи, останні зазнають корозійних уражень внаслідок підвищеної корозійної активності ґрунтів. Корозійноагресивними прийнято вважати ґрунти з питомим опором менше 20 Ом·м; вологістю понад 20%; глинисті ґрунти з нейтральними або слабо лужним рН-фактором (6-8,5); ґрунти з ділянками, де наявні відшарування та пошкодження захисного покриття. Титр сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) в них складає 10^5 клітин/г ґрунту [1-2], хоча в реальних умовах часто спостерігають зростання титру СВБ до 10^7 – 10^8 клітин в ґрунтах, прилеглих до металу підземних метало-конструкцій. На сьогодні встановлено, що основним фактором біопшкоджень в умовах підземного середовища є асоціації бактерій денітрифікувальних (ДНБ), вуглеводеньокиснювальних (ВОВ), сульфатвідновлювальних (СВБ), домінуючу роль серед яких відіграють сульфатвідновлювальні бактерії. В агресивних ґрунтах ці мікроорганізми проявляють високу корозійну активність як до металу, так і до покриттів [1-3]. На сталевих трубопроводах під дією біокорозії з участю сульфатвідновлювальних бактерій утворюються окремі каверни або пітінги, в деяких випадках може мати місце і рівномірна корозія. Продукти корозії переважно характерного чорного кольору (включають сульфіді, карбонати, гідрати оксидів заліза і численні колонії СВБ), пахнуть сірководнем, містять близько 40% двовалентного заліза і 5% сірки у вигляді сульфідів, слабо прилягають до поверхні металу, який під їхнім шаром зберігає блискучу поверхню [1, 4-8].

На зовнішній поверхні, прокладених в вологих ґрунтах, труб анаеробні СВБ розвиваються тим активніше, чим більше в ґрунтах сульфатів і органічних речовин (торфу, мулу, гумусу, рослинних решток та ін.) [9].

Сьогодні не можна недооцінювати роль мікробіологічних процесів у руйнуванні підземних метало-конструкцій. Згідно з оцінкою закордонних дослідників-корозіоністів [1, 10], понад 50% пошкоджень металевих споруд трубопроводів можна пояснити діяльністю мікроорганізмів. Так, попри застосування вдосконалених методів захисту довжина пошкоджених трубопроводів в Англії щорічно зростає на 3-4%, особливо в замулених ґрунтах, які спричиняють розвиток мікробіологічної корозії. У США біокорозія залізних труб, що розвивається внаслідок діяльності сульфатвідновлювальних бактерій, оцінена від 500 до 2000 млн.доларів на рік. У 81% випадків інтенсивна корозія супроводжувалася високою бактеріальною активністю сульфатвідновлювальних бактерій та підвищеним вмістом сульфідів заліза. Діяльність тіонових бактерій та сульфатвідновлювальних бактерій як збудників корозії в умовах підземного середовища чітко лімітується екологічними умовами і, в першу чергу, вмістом кисню [1, 11].

З огляду на це, для пригнічення корозійних процесів в підземному середовищі під дією ґрунтових мікроорганізмів найбільш ефективним засобом захисту є інгібіторний захист, оскільки він дозволяє замінювати один інгібітор на інший без внесення радикальних змін в технологічний процес, не вимагає додаткових капіталовкладень, а також сприяє підвищенню енергоефективності. Серед широкої номенклатури інгібіторів корозії для протикорозійного захисту підземних метало-конструкцій в корозійноагресивних ґрунтах, яка постійно поповнюється, необхідно виділити інгібітори, які б відповідали щонайменше двом вимогам: по-перше, були біостійкими до дії асоціації ґрунтових мікроорганізмів і, по-друге, зберігали біостійкість протягом тривалого часу, тобто були біорезистентними.

Метою даної роботи є дослідження інгібуючої дії нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів на корозійні процеси сталі в присутності мікроорганізмів. Інтерес до проведення таких досліджень зумовлений появою серед нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів нових класів сполук з високими протикорозійними властивостями [12-13].

Матеріали і методи дослідження

Предметом проведених досліджень були похідні діоксодекагідроакридину: 1/0, 3/0, 6/0 і 7/0 (інгібітори 1/0, 3/0, 6/0 і 7/0 синтезовані в лабораторії ІФНТУНГ доц. Калин Т.І., рис. 1).

За модельні взято зразки зі сталі 17Г1С 40х12х10 мм. Інгібуючу дію нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів на корозію сталі оцінювали гравіметричним методом [14]. Перед дослідженням металеві зразки занурювали в 6N розчин сульфатної кислоти на 30 секунд з метою видалення оксидних плівок та активізації електрохімічних процесів. В пробірки розливали стерильне середовище Постгейта «В», інокульоване сульфатвідновлювальними бактеріями (СВБ) роду *Desulfotomaculum* sp., наданих кафедрою мікробіології Львівського національного університету ім. Івана Франка.

Результатидосліджень та обговорення

Ефективність досліджуваних інгібіторів характеризували за величиною ступеня захисної дії інгібіторів (Z), розрахованого за формулою:

$$Z = \frac{V - V_i}{V} \cdot 100\%,$$

де V – швидкість корозії в неінгібованому середовищі, мг/дм²·добу;

V_i – швидкість корозії в присутності інгібіторів, мг/дм²·добу.

Проведені дослідження свідчать про вплив на ступінь захисної дії інгібіторів наявних в середовищі сульфатвідновлювальних бактерій (табл. 1).

З одержаних даних видно, що внесення в стерильне середовище клітин СВБ призвело до зростання швидкості корозійних процесів майже на 33% (33,4%), що вказує на інтенсифікацію

Таблиця 1 – Ефективність дії інгібіторів блокування біокорозійних процесів

Назва інгібітора	Середовище Постгейта «В»		Середовище Постгейта «В» + СВБ		pH
	Z, %	Швидкість корозії, мг/дм ² ·добу	Z, %	Швидкість корозії, мг/дм ² ·добу	
-		19,7		29,6	7,2
1/0	-	-	87,1	3,8	7,0
3/0	-	-	94,3	1,7	7,0
6/0	-	-	34,1	19,5	7,0
7/0	-	-	60,5	11,7	7,0

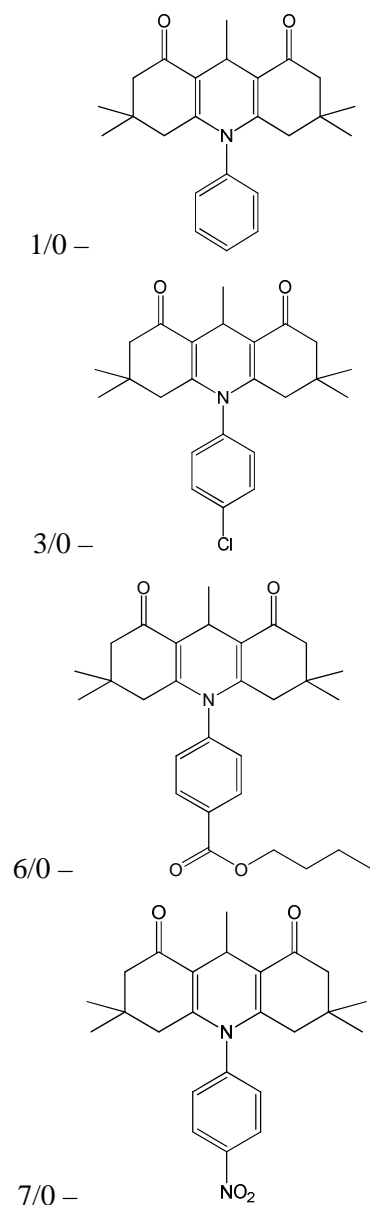


Рисунок 1 – Похідні діоксодекагідроакридину

біокорозійних процесів у присутності СВБ. Після внесення інгібіторів у досліджувані тест-системи швидкість корозії зменшується. Максимальний рівень блокування біокорозійних процесів (94,3%) під дією СВБ проявив інгібітор 3/0. Дещо нижчим за ефективністю виявився інгібітор 1/0 (87,1%). Високий ступінь захисту металу від біокорозії даними інгібіторами

зумовлений, очевидно, їх здатністю впливати на процес виділення водню на поверхні металу, що призводить до гальмування каталітичної функції СВБ як деполаризаторів катодного процесу. Значно нижча ефективність протикорозійної дії в умовах активного розвитку процесів життєдіяльності мікроорганізмів у випадку інгібітора 7/0 і 6/0 зумовлена ймовірно наявністю в 4^й положенні карбон-кисневих зв'язків та нітрогрупи відповідно.

Отримані результати свідчать про бактерицидні властивості досліджуваних нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів та можливість їх використання для моделювання композицій полі функціональних інгібуючих систем, в яких кожний з інгібіторів виконуватиме свою стратегічну роль.

Оскільки остаточна оцінка ефективності блокування біокорозійних процесів досліджуваними інгібіторами можлива за умови вивчення їх довготривалої стійкості до впливу бактерій, а саме, біостійкості, тобто здатності інгібіторів проявляти біорезистентні властивості. Була дана теоретична оцінка біорезистентності нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів, виходячи зі значень енергії розриву хімічних зв'язків між атомами вуглецю фенольного ядра та атомами модифікуючих елементів. Вуглець-вуглецеві зв'язки в бензолному кільці дуже стійкі, і енергія для їх розриву складає 90 ккал/зв'язок, а енергія розриву вуглець-водневих зв'язків у метильних радикалах – 100–104 ккал/зв'язок [15]. Виходячи з цих міркувань, можна передбачити, що інгібітор 1/0 буде успішно протистояти руйнівним атакам корозійно активної мікрофлори, тобто виявляти біорезистентні властивості. Перспективи тривалого використання інгібіторів 3/0 і 7/0 не очевидні, оскільки вуглець-хлоридні (85 ккал/зв'язок) та вуглець-нітратні (79 ккал/зв'язок) зв'язки, здатні активно руйнуватися мікроорганізмами. В результаті таких перетворень в середовищі накопичуються хлорид- та нітрат йони, які здатні значно активізувати хід корозійного процесу [1]. Неконкурентний інгібітор 6/0 також напевно чи можна розглядати як біорезистентний, оскільки будь-які вуглець-кисневі зв'язки дуже стійкі (90-100 ккал/зв'язок), проте дуже реакційно активні в біохімічних реакціях, а енергія вуглець-вуглецевих зв'язків в аліфатичних ланцюгах не перевищує 32 ккал/зв'язок і зменшується зі збільшенням кількості вуглецевих атомів в ланцюгу. Таким чином, теоретичне оці-

нювання біорезистентності нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів свідчить про можливість їх успішного протистояння руйнівним атакам корозійноактивної мікрофлори, посилюючи біостійкість покриттів.

Було встановлено, що бітумно-полімерні ізоляційні мастики, модифіковані інгібіторами корозії 3/0, 6/0, 7/0, є біостійкими до дії вуглеводеньокиснювальних (ВОБ) і денітрифікувальних (ДНБ) бактерій.

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.

Одержання біостійких модифікованих мастик з участю нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів як інгібіторів корозії 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 металоконструкцій.

Висновки

1. Проведено дослідження інгібуючої дії нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів на корозійні процеси сталі в присутності сульфатвідновлювальних бактерій.

2. Експериментально встановлено вплив СВБ бактерій на ступінь захисної дії металу в середовищі Постгейта «В».

3. Високий рівень блокування біокорозійних процесів (94,3%) під дією СВБ проявили інгібітор 3/0 (94,3%) та інгібітор 1/0 (87,1%), що відкриває перспективу їх використання для моделювання композицій поліфункціональних інгібуючих систем, в яких кожний з інгібіторів виконуватиме свою стратегічну роль.

4. Проведено теоретичне оцінювання біорезистентності нітрогеновмісних конденсованих гетероциклів на основі значень енергії розриву хімічних зв'язків між атомами Карбону фенольного ядра та атомами модифікуючих елементів.

5. Встановлено біостійкість бітумно-полімерних ізоляційних мастик, модифікованих інгібіторами корозії 3/0, 6/0, 7/0, до дії вуглеводеньокиснювальних (ВОБ) і денітрифікувальних (ДНБ) бактерій. Захисні ізоляційні покриття, отримані на основі мастики, модифікованої даними біоцидами, будуть стійкими до руйнівного впливу ВОБ і ДНБ бактерій.

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 Середницький Я. Сучасна протикорозійна ізоляція в трубопроводному транспорті (2-а частина) / Я. Середницький, Ю. Банахевич, А. Драгілев. – Львів: ТзОв «Сплайн», 2004. – 276 с.

3 Занина В.В. Методы оценки микробной стойкости защитных покрытий / В.В. Занина, Ж.П. Коптева, А.Е. Коптева и др. // Микробиол. журн. – 2003. – т.65, № 5. – С. 41-44.

4 Klemps R. Growth with hydrogen, and further physiological characteristics of *Desulfotomaculum species* / R. Klemps, H. Cypionka, F. Widdel, N. Pfennig // Arch. Microbiol. – 1985. – N2. – P. 203–208.

5 Guarraia L.J. Dinitrophenol-stimulated adenosine triphosphate activity in extracts of *Desulfotomaculum species* / L.J. Guarraia, H.D. Peck (Jr) // J. Bacteriol. – 1971. – 106. – P.890-895.

6 Козлова И.П. Микробная коррозия и защита микробных металлических сооружений / И.П. Козлова, Ж.П. Коптева, Л.М. Пуриш [и др.] // Практика противокоррозионной защиты. – 1999. – № 3. – С. 21–27.

7 Герасименко А.А. Биокоррозия и защита металлоконструкций. Сб. 2. Микробная коррозия оборудования нефтяной промышленности / А.А. Герасименко // Практика противокоррозионной защиты. – 2001. – № 2(20). – С. 35-36.

8 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.

9 Стрижевский И.В. Некоторые аспекты борьбы с микробиологической коррозией нефтепромыслового оборудования и трубопроводов / И.В. Стрижевский. – М.: ВНИИОЭНГ, 1977 – 55 с.

10 Booth G.H. Microbiological corrosion / G. H. Booth // London: Mills and Boon Limited, 1971. – 63p.

11 Андреюк Е.И. Микробная коррозия и ее возбудители / Е.И. Андреюк, В.И. Билай, Э.З. Коваль [и др.]. – Киев.: Наукова думка, 1980. – 288 с.

12 Сиза О.И. Использование триазинов в противокоррозионной защите стали / О.И. Сиза, Андрушко А.П. // Защита металлов. – 2004. – Т.40, №2. – С. 178-183.

13 Приходько С.В. Микробноиндукована корозія сталі в присутності похідних триазолоазепінію / Приходько С.В., Курмакова І., Демченко Н.Р., Третяк О.П. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спец. Вип. №5, Т.2. – С. 919-923.

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

15 Даниэль Ф. Физическая химия / Ф.Даниэль, Л. Ольбертс. – М.: Мир, 1978. – 645 с.

Стаття надійшла до редакційної колегії
14.02.14

Рекомендована до друку
професором **Грудзом В.Я.**
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)
професором **Піляшенко-Новохатним А.І.**
(Відкритий міжнародний університет
розвитку людини «Україна», м. Київ)