

УДК 620.193.81:620.197.6

## РОЗРОБЛЕННЯ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ ФЕРИТНО-ПЕРЛІТНИХ СТАЛЕЙ У СЕРЕДОВИЩІ ТІОНОВИХ БАКТЕРІЙ

М. С. ПОЛУТRENKO<sup>1</sup>, П. О. МАРУЩАК<sup>2</sup>, А. А. ЦИБА<sup>3</sup>, Р. Т. БИЩАК<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;

<sup>2</sup> Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя;

<sup>3</sup> Відкритий міжнародний університет розвитку людини "Україна", Київ

Вивчено вплив тіонових бактерій на швидкість корозії сталей 17Г1С-У та 20 у середовищі Бейєринка. Кількісно оцінено захисну дію деяких органічних інгібіторів залежно від їх концентрації та структури сталей. Встановлено, що інгібітор на основі похідних діоксиацетилгидроакридину захищає досліджені трубні сталі від біокорозії на 37...57%.

**Ключові слова:** біокорозія, середовище Бейєринка, феритно-перлітні сталі, ефективність інгібітора.

**Вступ.** Однією з основних причин руйнування металоконструкцій підземних споруд (нафтопромислове обладнання, трубопроводи, резервуари паливно-мастильних матеріалів тощо) є біокорозія, спричинена мікроорганізмами – бактеріями та грибами. Відомо, що близько 80% мікробіологічних пошкоджень металу викликають бактерії [1–4]. Корозійна деградація сталевих конструкцій тривалої експлуатації відбувається у біоплівці, сформованій бактеріями та продуктами їх метаболізму, і може пришвидшуватись внаслідок генерації газоподібних продуктів життєдіяльності мікроорганізмів – сірководню, аміаку, вуглекислоти тощо. Це зумовлює також наводнювання сталей, їх окрихчення та руйнування перлітної фази [5, 6].

Найактивнішими за біокорозії є анаеробні сульфатвідновлювальні бактерії. Проте небезпечні також аеробні тіонові (ТБ) [5–7], що належать до родів *Thiobacillus*, *T. thiooxidans*, *T. ferrooxidans*, які окиснюють більшість неорганічних сполук сірки до сульфатної кислоти, через що корозія активізується [4]. Вони надзвичайно небезпечні також для конструкцій з цементу та залізобетону.

Хоча в нафтовидобувній промисловості вже розроблено низку нормативних документів з контролю біокорозії, важливо дослідити тіонові бактерії як складники корозивно-агресивних середовищ, щоб одержати нову інформацію про механізм біокорозії та розробити ефективні інгібітори [8]. Слід підкреслити, що інгібітори повинні не лише захищати металоконструкції від агресивного впливу компонентів ґрунтового середовища, але й перешкоджати життєдіяльності бактерій. Це дасть можливість підвищити ефективність заходів захисту від корозії та подовжити довговічність тривало експлуатованих конструкцій, зокрема магістральних нафто- та газопроводів [9].

Мета цього дослідження – оцінити швидкість кородування конструкційних сталей 17Г1С-У та 20 у водно-сольових середовищах, інокульованих ТБ, та розробити ефективні інгібітори.

**Матеріали та методи.** Випробовували призматичні зразки сталей 17Г1С-У та 20 розміром 10×30×1,0 mm, вирізані з труби у вихідному стані (табл. 1).

Контактна особа: П. О. МАРУЩАК, e-mail: Maruschak.tu.edu@gmail.com

Таблиця 1. Хімічний склад досліджених сталей \*

Марка сталі	Вміст елементів, %										
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	V	N	Cu	As
17Г1С-У	0,15... 0,2	0,4... 0,6	1,15... 1,55	До 0,3	До 0,035	До 0,03	До 0,3	До 0,12	До 0,012	До 0,3	До 0,08
20	0,17... 0,24	0,17... 0,37	0,35... 0,65	До 0,25	До 0,035	До 0,035	До 0,25	-	-	-	-

\* За сертифікатом заводу-виготовлювача.

Зразки вирізали дисковою фрезою з водяним охолодженням, щоб уникнути змін мікроструктури в зоні механічного оброблення. Використовували ТБ *Thiobacillus sp.* шт. ПАС-7, ізольований з відвалів золотоносної руди з Південної Африки. Культивували ТБ у середовищі Бейеринка (СБ) (g/l): 5 – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O; 1 – NaHCO<sub>3</sub>; 0,2 – Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 0,1 – NH<sub>4</sub>Cl; 0,1 – MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 1 l води дистильованої [8]. Під час досліджень застосовували інгібітори, описані раніше [10], зокрема, інгібітор № 1 на основі похідних діоксодекагідроакридину та № 2, що належить до класу четвертинних амонійних солей.

Біокорозію зразків під дією ТБ вивчали у таких водно-солевих середовищах: A → СБ (контрольні умови); B → СБ + ТБ; C → СБ + ТБ + 0,5% інг. № 1; D → СБ + ТБ + 1% інг. № 1; E → СБ + ТБ + 0,5% інг. № 2; F → СБ + ТБ + 1% інг. № 2. Час експозиції 62 days.

Після досліджень зразки піддавали механічній та хімічній обробкам, щоб видалити з їх поверхні продукти корозії. Швидкість корозії визначали гравіметрично:

$$K_{gr} = \frac{m - m_0}{S \cdot \tau} \quad (\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{days}), \quad (1)$$

де  $m$  – кінцева маса зразка, mg;  $m_0$  – маса зразка до корозії, mg;  $S$  – площа поверхні зразка, dm<sup>2</sup>;  $\tau$  – час експозиції, days.

Ефективність інгібіторів оцінювали за ступенем їх захисної дії  $Z$  [10] згідно з ДСТУ 3999-2000 [8]:

$$Z = \frac{K_{gr} - K_{gr1}}{K_{gr}} \times 100\%, \quad (2)$$

де  $K_{gr1}$  – швидкість корозії у присутності інгібіторів, mg/(dm<sup>2</sup>·days).

**Результати та їх обговорення.** Металографічний аналіз шліфів засвідчив, що обидві сталі мають феритно-перлітну структуру (рис. 1). Сталі 20 притаманна структура у вигляді конгломератів зерен фериту та перліту, співвідношення яких приблизно однакове (рис. 1a, b), а в сталі 17Г1С-У більше перліту і їй властива певна смугастість (рис. 1c, d). Пошаровим зішліфовуванням зразків виявили, що структура у внутрішньому об'ємі рівномірна, без суттєвого градієнта. Дефектів у вигляді тріщин, розшарувань та пор не було.

Після експозиції зразків обох сталей у СБ візуально зафіксували пошкодження меж фериту і перліту за механізмом міжкристалітної корозії. Ваговим методом встановили, що сталь 17Г1С-У кородує зі швидкістю (mg/(dm<sup>2</sup>·days) 9,9; 10,3; 5,5; 4,4; 7,6; 8,6, а сталь 20 – з 8,8; 7,5; 4,7; 4,0; 6,3; 6,7 для схем випробувань A, B, C, D, E, F відповідно.

За наявності у СБ тіонових бактерій рН середовища знижується до 5,5, що свідчить про окиснення сполук сірки до сульфатної кислоти внаслідок метаболізму їх взаємодії зі сталями [11, 12].

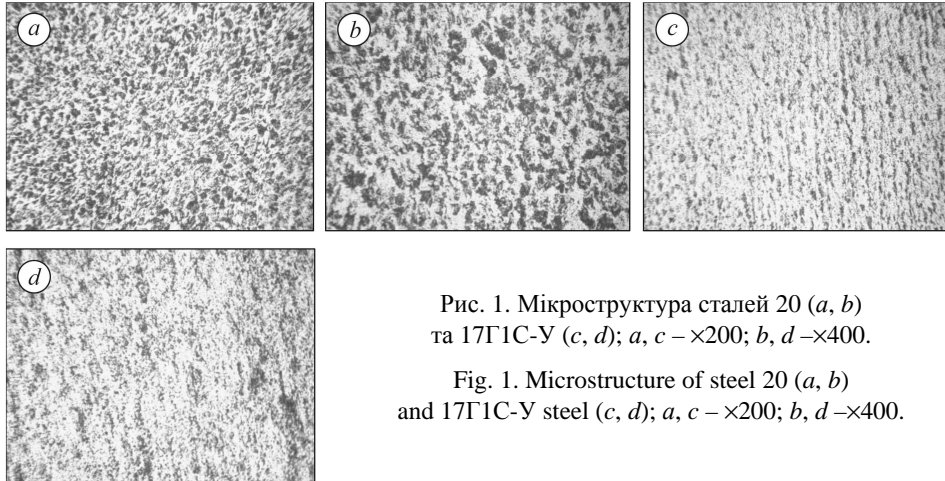


Рис. 1. Мікроструктура сталей 20 (a, b) та 17Г1С-У (c, d); a, c –  $\times 200$ ; b, d –  $\times 400$ .

Fig. 1. Microstructure of steel 20 (a, b) and 17Г1С-У steel (c, d); a, c –  $\times 200$ ; b, d –  $\times 400$ .

Слід зауважити, що сталь 20 стійкіша до впливу ТБ, ніж 17Г1С-У (рис. 2a). Відношення швидкостей їх корозії для вказаних схем випробувань такі: 1,12; 1,37; 1,17; 1,10; 1,21; 1,28. Визначальними, на нашу думку, тут є структурна однорідність та розміри зерен. Зокрема, сталі 17Г1С-У властиві менші розміри зерен, а отже, більша густина меж та більша кількість дисперсних включень MnS [2], розташованих на стиках зерен. Тому через підвищену структурну дефектність та електрохімічну гетерогенність у ній під впливом продуктів метаболізму бактерій з'являється більше активних центрів анодного розчинення.

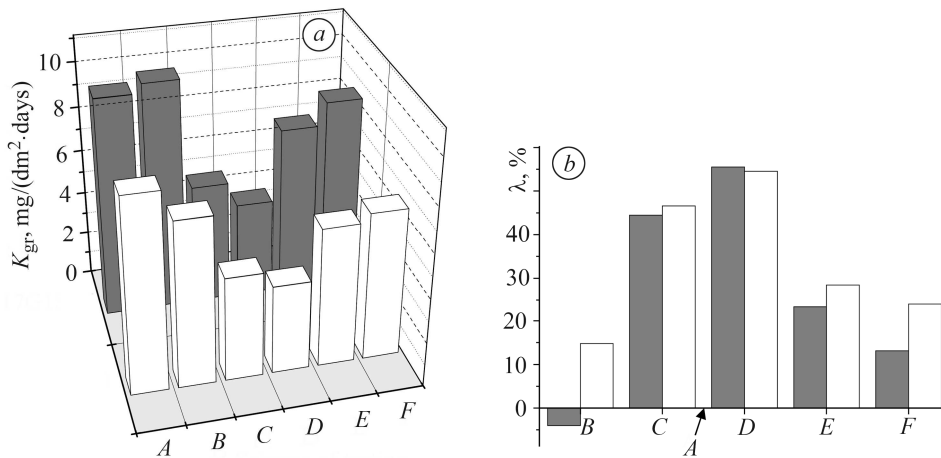


Рис. 2. Швидкість корозії (a) сталей 17Г1С-У (сірі стовпчики) та 20 (світлі) та її відносні значення (b) під дією тіонових бактерій *Thiobacillus sp.* шт. ПАС-7: A – контрольне середовище; B – СБ + ТБ; C – СБ + ТБ + 0,5% інг. № 1; D – СБ + ТБ + 1% інг. № 1; E – СБ + ТБ + 0,5% інг. № 2; F – СБ + ТБ + 1% інг. № 2.

Fig. 2. Corrosion rate (a) of 17Г1С-У (gray columns) and 20 (light) steels and its relative value (b) under the influence of thionbacteria *Thiobacillus sp.* str. PAS-7: A – control medium; B – BM + TB; C – BM + TB + 0.5% inh. № 1; D – BM + TB + 1% inh. № 1; E – BM + TB + 0.5% inh. № 2; F – BM + TB + 1% inh. № 2 (BM – Beijerinck's medium).

Ще одним структурним чинником, що підвищує чутливість сталі 17Г1С-У до впливу ТБ, може бути концентрація ванадію, що добре узгоджується з відомими результатами для інших сталей, яким властива низька біокорозійна тривкість за мікролегування цим елементом [13, 14].

Варто зауважити, що швидкість корозії сталі 17Г1С-У у СБ вища приблизно в 6,2 рази, а сталі 20 – майже втричі, ніж у середовищі Постгейта “В” [10], що пов’язано, ймовірно, з впливом компонентного складу корозивного середовища на розвиток мікроорганізмів. Порівнювали швидкість корозії зразків  $K_{grb}$  і  $K_{gr0}$  відповідно у середовищах В–F (рис. 2b) і контрольному А – СБ з рН 6,5:

$$\lambda = \frac{K_{gr0} - K_{grb}}{K_{gr0}} \times 100\% . \quad (3)$$

Так відокремили вплив ТБ від впливу СБ. Зокрема, швидкість корозії сталі 17Г1С-У у СБ з додаванням ТБ *Thiobacillus sp.* шт. ПАС-7 дещо пришвидшувалась ( $\lambda = -4\%$ ), а сталі 20 знижувалась на 14,8%. Для сталі 17Г1С-У параметр  $\lambda = -4; 44,4; 55,6; 23,2$  і 13,1%, а для сталі 20 становив 14,8; 46,6; 54,5; 28,4 і 23,9% для схем випробувань В–F відповідно (рис. 2b).

Візуально виявили корозію поверхонь зразків обох сталей. Також спостерігали розвиток ТБ на стінках пробірки. І лише для сталі 17Г1С-У – на поверхні зразків.

**Вплив інгібіторів.** Найдієвіше можна знизити інтенсивність кородування та захистити металокопструкції, використовуючи інгібітори. З допомогою обидвох інгібіторів вдалося заблокувати ріст ТБ, а отже, зменшити швидкість біокорозії. Зокрема, для сталі 17Г1С-У  $\lambda = 44,4; 55,6; 23,2$  і 13,1%, а для сталі 20 – 46,6; 54,5; 28,4 і 23,9% (рис. 3).

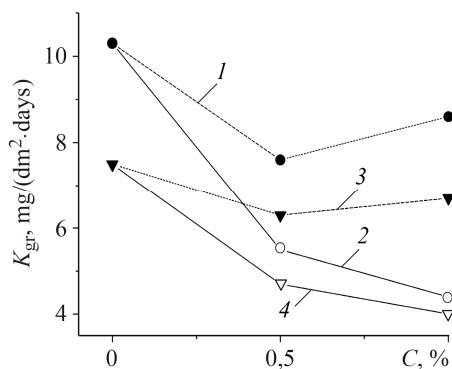
З введенням у СБ + ТБ 0,5% інгібітора № 1 швидкість біокорозії сталі 17Г1С-У знижується з 10,3 до 5,5 mg/(dm<sup>2</sup>·days), а за його кількості 1% – до 4,4 mg/(dm<sup>2</sup>·days). Слід зауважити, що збільшення його концентрації вдвічі не зумовило пропорційного зниження швидкості біокорозії (рис. 3). Швидкість біокорозії сталі 20 за цих умов також зменшується: у першому випадку – з 7,5 до 4,7 mg/(dm<sup>2</sup>·days), а в другому – до 4 mg/(dm<sup>2</sup>·days).

Рис. 3. Вплив концентрації інгібіторів (С) на швидкість корозії ( $K_{gr}$ ) сталей 17Г1С-У (1, 2) та 20 (3, 4) під дією тіонових бактерій *Thiobacillus sp.* шт. ПАС-7;

○, ▽ – інгібітор № 1, ●, ▼ – № 2.

Fig. 3. The influence of concentration of inhibitors (C) on the corrosion rate ( $K_{gr}$ ) of 17Г1С-У (1, 2) and 20 steels (3, 4) under effect of thionbacteria *Thiobacillus sp.* str. PAS-7;

○, ▽ – inhibitor № 1, ●, ▼ – № 2.



Швидкість біокорозії сталі 17Г1С-У з введенням у СБ + ТБ 0,5% інгібітора № 2 знизилась з 10,3 до 7,6 mg/(dm<sup>2</sup>·days), а за його концентрації 1% – до 8,6 mg/(dm<sup>2</sup>·days). Проте, це падіння не таке значне, як після введення інгібітора № 1. Крім того, зі зростанням вмісту інгібітора № 2 з 0,5 до 1% швидкість біокорозії навіть дещо підвищилась (рис. 3).

Швидкість біокорозії сталі 20 після введення в СБ + ТБ 0,5% інгібітора № 2 знижується з 8,8 до 6,3 mg/(dm<sup>2</sup>·days), а за його вмісту 1% – до 6,7 mg/(dm<sup>2</sup>·days). Виявили, що інгібітор № 1 [10] захищає сталі від корозії на 37...57% (табл. 2), а № 2 – лише на 26,2%. Причиною цього є зменшення його ефективної концентрації внаслідок взаємодії з продуктами життєдіяльності ТБ [15]. Продукти цієї

взаємодії не утворюють на поверхні зразків суцільну плівку, що зумовлює локалізацію корозії [15, 16] внаслідок електрохімічної гетерогенності і формування мікрогальванопар. Це стимулює анодне розчинення металу локальних мікроділянок, а отже, біокорозію. Одержані результати можна використати для боротьби з деструктивним впливом ТБ у нафтогазовому комплексі та будівництві [16–18].

**Таблиця 2. Вплив природи інгібітора на ступінь захисту зразків зі сталей 17Г1С-У та 20**

Сталь	№ інгібітора	Концентрація інгібітора, %	Ступінь захисту Z, %
17Г1С-У	–	–	Відсутній
	1	0,5	46,6
		1,0	57,3
	2	0,5	26,2
		1,0	16,5
Сталь 20	–	–	Відсутній
	1	0,5	37,3
		1,0	46,7
	2	0,5	16,0
		1,0	10,3

#### ВИСНОВКИ

Оцінено швидкість біокорозії конструкційних сталей 17Г1С-У та 20 у водно-сольових середовищах, інокульованих тионовими бактеріями. Запропоновано інгібітор на основі похідних діоксодекагідроакридину, який захищає ці сталі від біокорозії на 37...57%. Досліджено вплив концентрації інгібітора на швидкість корозії.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано влияние тионовых бактерий на скорость коррозии сталей 17Г1С-У и 20 в среде Бейеринка. Количественно оценено защитное действие некоторых органических ингибиторов в зависимости от их концентрации и структуры сталей. Установлено, что ингибитор на основе производных диоксодекагидроакридина обеспечивает защиту этих трубных сталей от биокоррозии на 37...57%.

*SUMMARY.* The effect of thiobacteria on the corrosion rate of 17Г1С-У and 20 steels in the Beijerinck's medium was studied. The protective effect of some organic inhibitors, depending on their concentration and the structure of steels was quantitatively evaluated. It was found that the inhibitor based on the dioxodecahydroacridin derivatives provided protection of the investigated tube steels against biocorrosion at the level of 37...57%.

1. *Микробная коррозия и ее возбудители* / Е. И. Андреюк, В. И. Билай, Э. З. Коваль, И. А. Козлова. – К.: Наук. думка, 1980. – 288 с.
2. *Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: Наук.-техн. пос. у 3-х т. За ред. В. В. Панасюка.* – Т. 2: Деградація нафтопроводів і резервуарів та її запобігання / Є. І. Крижанівський, Г. М. Никифорчин. – Івано-Франківськ: Вид-во Івано-Франківськ. нац. техн. ун-ту нафти і газу, 2011. – 448 с.
3. *Крижанівський Є. І., Никифорчин Г. М., Звірко О. І.* Корозійно-воднева деградація та протикорозійний захист резервуарів зберігання нафти // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2011. – № 2. – С. 5–18.
4. *Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти* / І. П. Козлова, О. С. Радченко, Л. Г. Степура, Т. О. Кондратюк, А. І. Піляшенко-Новохатний. – К.: Наук. думка, 2008. – 528 с.

5. Герасименко А. А. Биокоррозия и защита металлоконструкций. Сообщ. 2. Микробная коррозия оборудования нефтяной промышленности // Практика противокор. защиты. – 2001. – № 2 (20). – С. 35–36.
6. Коррозия стали в грунте под действием бактерий цикла серы / Н. С. Антоновская, А. И. Пиляшенко-Новохатный, И. А. Козлова, Е. И. Андреюк // Микробиол. журн. – 1985. – 47, № 3. – С. 13–18.
7. Esnault G. and Garsia J.-L. Characterization of *Desulfovibriogigantesp. nov.* a bacterium isolated from a Brackish coastal lagoon // Syst. and Appl. Microbiol. – 1988. – 10, № 2. – P. 147–151.
8. ДСТУ3291-95. Методи оцінки біокорозійної активності ґрунтів і виявлення наявності мікробної корозії на поверхні металевих підземних споруд. – К.: Держстандарт України, 1996. – 28 с.
9. Polutrenko M. S., Maruschak P. O., and 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<sup>th</sup> Int. Conf. “Transport Means 2016” (October 5–7, 2016, Juodkrantė). – P. 424–427.
10. Influence of soil microorganisms on metalcorrosion of underground pipelines / M. Polutrenko, P. Maruschak, A. Tymoshenko, A. Soroachak // Koroze a Ochrana Materiálu. – 2018. – 62 (2). – P. 54–59.
11. Локальная коррозия углеродистых сталей нефтепромыслового оборудования / А. А. Ефимов, Б. А. Гусев, О. Ю. Пыхтеев, В. В. Мартынов, И. Н. Орленкова, И. В. Мирошниченко, С. Ю. Бахир, С. И. Емелин // Защита металлов. – 1995. – 31, № 6. – С. 604–608.
12. Микробиологическая коррозия стальных трубопроводов и мастичных изоляционных покрытий / Я. А. Середницкий, В. В. Супрун, Б. С. Бодак, Ж. П. Коптева, В. В. Занина, И. А. Козлова, Б. О. Домбровский // Физ.-хим. механика материалов. – 1988. – 24, № 4. – С. 97–101.  
(Microbiological corrosion of steel pipelines and mastic insulating coatings / Ya. A. Serednitskii, V. V. Suprun, V. S. Bodak, Zh. P. Kopteva, V. V. Zanina, I. A. Kozlova, B. O. Dombrovskii // Soviet Materials Science. – 1988. – 24, № 4. – P. 419–424.)
13. Защитный потенциал Ст. 3 в жидких культурах почвенных микроорганизмов / В. В. Припула, Г. А. Сапожникова, Г. М. Могильницкий, Н. И. Агеева, С. С. Камаева // Защита металлов. – 1987. – 23, № 1. – С. 171–173.
14. Полутренко М. С., Крижанівський Є. І., Марущак П. О. Корозійні ураження металу під дією ґрунтових мікроорганізмів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – Спец. вип. № 11. – С. 319–322.
15. Corrosion behavior of steel A3 influenced by *Thiobacillus ferrooxidans* / S.-M. Li, Y.-Y. Zhang, J.-H. Liu, M. Yu // Acta Physico-Chimica Sinica. – 2008. – 24 (9). – P. 1553–1557.
16. Вплив мікроорганізмів на корозію підземних металокопструкцій / М. Полутренко, Є. Крижанівський, Л. Побережний, П. Марущак, Б. Бусько, І. Данилюк // Вісник Тернопільськ. нац. техн. ун-ту. – 2014. – 74, № 2. – С. 48–54.
17. Методика визначення областей підвищеної корозійної та біокорозійної активності як складова комплексного моніторингу нафтогазопроводів / Л. Я. Побережний, А. І. Станецький, М. С. Полутренко, П. О. Марущак // Вісник Східноукр. нац. ун-ту ім. Володимира Даля. – 2013. – № 13. – С. 161–166.
18. Тривалість матеріалів і конструкцій: тривало експлуатовані магістральні газопроводи / П. О. Марущак, Р. Т. Бішак, І. М. Данилюк. – Тернопіль: ZAZAPRINT, 2016. – 182 с.

Одержано 19.04.2018