

УДК 622.4.076:620.197.6

**М. Полутренко<sup>1</sup>, докт. техн. наук; Є. Крижанівський<sup>1</sup>, докт. техн. наук;  
Л. Побережний<sup>1</sup>, докт. техн. наук; П. Марущак<sup>2</sup>, докт. техн. наук;  
Б. Бусько<sup>1</sup>, І. Данилюк<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

## **ВПЛИВ МІКРООРГАНІЗМІВ НА КОРОЗІЮ ПІДЗЕМНИХ МЕТАЛОКОПСТРУКЦІЙ**

***Резюме.** Проаналізовано основні аспекти впливу ґрунтових мікроорганізмів на корозію підземних металокопструкцій (трубопроводи, нафтове обладнання). Встановлено, що крім корозійно-механічної природи пошкодження труб підземних трубопроводів мають і біологічну складову. Вона спричиняє деструкцію захисного ізоляційного покриття під дією асоціатів ґрунтових мікроорганізмів. Доведено, що, корозійний процес нафтогазового обладнання слід розглядати не як лише фізико-хімічне явище процес, а обов'язково враховувати вплив біологічної деградації. Вплив біологічних мікроорганізмів зумовлює окрихнення сталей із подальшим утворенням пітингів та тріщиноподібних дефектів, які можуть спричинити катастрофічне руйнування трубопроводу. Модифікацією бітумно-полімерної мастики МБПД-1 інгібіторами корозії з класу амінів (А) та четвертинних амонійних солей (ЧАС) отримано біостійкі інноваційні протикорозійні покриття та вивчено їх характеристики. Досліджено бактерицидну активність запропонованих інгібіторів. Адгезія стрічки до мастики не залежить від рецептури композицій ізоляційного покриття. Встановлено, що адгезія мастики до заґрунтованого металу була вищою порівняно з базовою композицією для рецептур з інгібітором (А) та інгібітором (ЧАС) на 36,0 та 24,0% відповідно. Проведено дослідно-промислові випробування розроблених біостійких покриттів у трасових умовах на магістральних газопроводах Західного та Південного регіонів. Результати випробувань підтвердили їх високу ефективність у забезпеченні протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних металокопструкцій.*

***Ключові слова:** мікроорганізми, корозія, підземні металокопструкції, ізоляційні покриття.*

**M. Polutrenko<sup>1</sup>, E. Kryzhanivsky<sup>1</sup>  
L. Poberezhnyy<sup>1</sup>, P. Maruschak<sup>2</sup>, B. Busko<sup>1</sup>, I. Danyliuk<sup>2</sup>**

## **INFLUENCE OF MICROORGANISMS ON THE UNDERGROUND METAL CONSTRUCTIONS CORROSION**

***Summary.** Technical problem of the analysis of failure and evaluation of degradation of the structural materials mechanical properties after their operational degradation is of importance for all critical structures, for main oil pipelines in particular. Analysis of the condition of operated pipelines is focused on the condition of the outer surface of the pipe, including the protective properties of coatings and possible damage from the outer surface. However, the pipelines which have been used for a long time are often characterized by multiple corrosion damages of the internal surfaces of pipes, which should also be considered. Corrosion damage to the pipe steel is not a separate problem, but a complex degradation factor, as it causes material embrittlement and hydrogenation. The basic aspects of the soil microorganisms impact on corrosion of underground metal structures (pipelines, oil equipment) have been analysed. It was determined that beside corrosion-mechanic damages the underground pipelines are subject to biological degradation, which causes the failure of the protective insulating coating under associates of soil microorganisms. It was proved, that the corrosion process of gas equipment should be considered not only as a physical-chemical phenomenon process, but the biological degradation impact must be taken into account. The impact of biological microorganisms caused the embrittlement of steels with further pittings and crack- like defects, which can results in the failure of the pipeline. Modification of bitumen-polymer mastic MBPID -1 by corrosion inhibitor class of amines (A) and quaternary ammonium salts (QAS) has resulted in obtaining biostable innovative anticorrosive coating and studying of their characteristics. Bactericidal activity of the proposed inhibitors has been investigated. Adhesion to mastic tape does not depend on the formulation of compositions coating. It was established that adhesion of mastic to primed metal was higher than that compared with the base composition for recipes inhibitor (A) and inhibitor (QAS) by 36.0 and 24.0 %, respectively. A pilot- scale tests of the designed biostable coating in highway conditions of gas pipelines in Western and Southern regions have been carried out. The test results*

proved their high efficiency in providing corrosion and microbiological protection of underground metal constructions.

**Key words:** bacteria, corrosion, underground metal, insulating coating.

**Постановка проблеми.** Металоконструкції різного функціонального призначення (трубопроводи, кабелі, нафтове обладнання, резервуари тощо) під час тривалої експлуатації піддаються впливу підземної корозії. Основними причинами її виникнення є неоднорідність оточуючого середовища та нерівномірний доступ кисню до окремих ділянок підземних металоконструкцій. Протягом експлуатаційного періоду можлива також деградація ізоляційних покриттів із подальшим розтріскуванням і відшаруванням під дією ґрунтових мікроорганізмів як аеробних, так і анаеробних, зумовлюючи розвиток корозії й утворення глибоких виразок (рис.1,а,б).



а



б

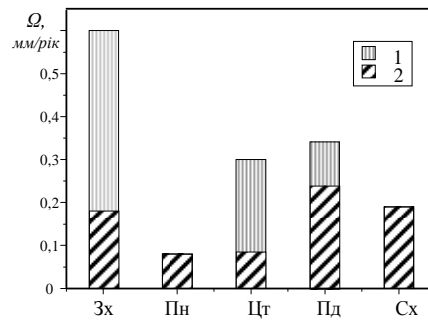
**Рисунок 1.** Наслідки корозійних пошкоджень [1]:  
корозійні ураження металу труби – а; відшарування ізоляційного покриття – б

**Figure 1.** The effects of corrosion damage  
corrosion of metal pipe – a; spalling of insulating coatings – b

Враховуючи фізичне старіння трубопровідного транспорту (в газовому секторі економіки частка газопроводів із терміном експлуатації понад 30 років сягає 49% [1]), забезпечення їх надійної експлуатації є особливо актуальним. Причинами розвитку корозійних процесів у підземному середовищі є неоднорідність сольового складу та кислотності ґрунтів, порушення на окремих ділянках суцільності ізоляційного покриття, неоднакова вологість ґрунтів. Характер і кількість водорозчинних солей у ґрунті визначають його корозійну активність.

Процеси ґрунтової корозії підземних металоконструкцій підсилюються життєдіяльністю мікроорганізмів. Мікроорганізми використовують метал як джерело живлення або виділяють продукти, які його руйнують. За оцінками закордонних експертів, від 10 до 50% випадків корозійних руйнувань підземних металоконструкцій пов'язано з діяльністю ґрунтової мікрофлори [2].

Аналіз корозійної активності ґрунтів України свідчить, що швидкість ґрунтової корозії є в межах 0,1–0,36 мм/рік, проте кінетика біокорозії в різних регіонах відрізняється, рис.2 [3].



**Рисунок 2.** Корозійна активність ґрунтів у регіонах України:  
1 – ґрунтова корозія; 2 – біокорозія;  
Зх, Пн, Цт, Пд, Сх – західні, північні, центральні, південні та східні регіони

**Figure 2** Corrosion activity of soils of Ukraine  
1 – soil corrosion; 2 – biocorrosion;  
Зх, Пн, Цт, Пд, Сх – south, north, central, southern and eastern regions

У Західному регіоні швидкість біокорозії найвища і сягає 0,62 мм/рік, в Південному та Центральному регіонах вона є дещо нижчою, близько 0,36–0,32 мм/рік [3]. У Північному та Східному регіонах проявів біокорозії не виявлено. Отже, урахування впливу мікробіологічних процесів у ґрунтовій корозії підземних металокопункцій є надзвичайно важливим завданням.

**Метою даної статті** є розроблення композицій ізоляційних покриттів для захисту підземних металокопункцій з підвищеними протикорозійними характеристиками та біостійкістю до впливу ґрунтових мікроорганізмів.

**Матеріали та методи досліджень.** Методами макро- та мікроаналізу досліджено основні закономірності біокорозійної пошкодженості підземних магістральних газонафтопровідних копункцій. Досліджено біокорозійну стійкість бітумно-полімерної ізоляційної мастики марки МБПД-1 (Б), яку модифікували інгібіторами з класу амінів (А) та четвертинних амонійних солей (ЧАС) [4–5].

**Механізми експлуатаційної біокорозії.** Ґрунтові мікроорганізми беруть участь у найнебезпечнішому різновиді корозійних процесів, а саме, в місцевих корозійних руйнуваннях: пітингоутворенні, виразковій корозії під ізоляційним покриттям, корозійному розтріскуванні під напруженнями тощо [6]. Продукти корозії переважно мають характерний чорний колір (включають сульфідні, карбонати, гідрати оксидів заліза і численні колонії СВБ), сірководневий запах, містять близько 40% двовалентного заліза і 5% сірки у вигляді сульфідів. Вони легко відшаровуються від поверхні металу, яка під їх шаром зберігає блискучу поверхню. Численні колонії СВБ починають активно розмножуватися під шаром відкладень, ініціюючи локальну корозію. Активність розвитку анаеробних СВБ на зовнішній поверхні труб, прокладених у вологих ґрунтах, залежить від кількості сульфатів і органічних речовин (торфу, мулу, гумусу, рослинних рештків тощо). Вони можуть розвиватися у морській воді й розсолах з концентрацією натрій хлориду до 30% за температур від 0 до 100°C і тисках до 68–98 МПа [7].

Згідно із сучасними уявленнями процес мікробіологічної корозії локалізується у місці контакту бактерій та металу, тобто у біоплівці, утвореній на його поверхні. Він є накопиченням клітин бактерій і продуктів їх метаболізму [8]. Неможливо позбутися від небезпеки біокорозійних руйнувань збільшенням припуску товщини стінки труб. Необхідно вживати спеціальні заходи з усунення причин локалізації корозії, а саме, контролювати біокорозійні чинники.

Біокорозійне руйнування притаманне не лише підземним трубопроводам, інтенсивний розвиток біокорозійних процесів виявлено й на нафтових родовищах. Основною причиною біокорозії на нафтових родовищах, де використовують метод

законтурного наводнення нафтоносних пластів, є відсутність спеціальної очистки води від сульфатів. Під землею є сприятливі екологічні, температурні та хімічні умови для інтенсивного розвитку й розмноження СВБ, унаслідок чого руйнується, перш за все, підземне обладнання свердловин, а також внутрішня поверхня трубопроводів [9]. На ній спостерігали «концентричні» виразки (рис.4 а, б), оскільки нафта, яку видобували, була корозійноактивною внаслідок наявності сірководню.



а



б

**Рисунок 4.** Біокорозійні руйнування: внутрішньої поверхні трубопроводу – а; штанг – б [9]

**Figure 4.** Biocorrosion: the internal surface of the pipeline – а; bars – б

Іншим прикладом біокорозії під впливом СВБ є корозія сталевих резервуарів з нафтопродуктами. Через накопичення в донній частині резервуарів «підтоварної» води, в якій концентрувалися корозійноактивні солі й мікроорганізми, корозія стінок резервуарів з внутрішнього боку мала виразкові ознаки, спричиняючи наскрізні перфорації [10]. Основним агресивним агентом пришвидшення руйнування металоконструкцій був наявний у видобутій нафті біогенний сірководень, що є продуктом життєдіяльності сульфатвідновлювальних бактерій, наявних у пластових флюїдах нафти на пізніх стадіях експлуатації. СВБ, як продукт анаеробного дихання, продукують у середовищі сірководень шляхом поглинання водню й відновлення сульфатів, сульфітів, тіосульфатів та інших сполук сірки в сульфіди. Сірководень є найнебезпечнішим серед усіх відомих стимуляторів корозії за ступенем агресивного впливу на корозійний процес. У присутності сірководню атоми водню проникають у метал, знижуючи його механічну міцність унаслідок водневого окрихчення. При корозії, сульфіди заліза різних структурних форм осаджуються на поверхні заліза й утворюють на металі мікрогальванічні пари «залізо-сульфід заліза», в яких залізо є анодом, що інтенсивно руйнується.

Під впливом мікроорганізмів, крім заліза, можуть кородувати також мідь і свинець. Сульфатвідновлювальні бактерії є основними збудниками анаеробної корозії сталі, заліза й алюмінію. Слід відзначити, що вплив мікроорганізмів на різні марки металу і сплавів відрізняється: латунь має токсичний вплив на мікроорганізми, цинк бактеріями не руйнується. З огляду на це, підбір типу сплаву для виготовлення нафтопромислового обладнання може суттєво підвищити його стійкість до біокорозійного впливу.

Як правило, процес біокорозії зумовлюється життєдіяльністю не одного виду мікроорганізмів, а їх асоціацією. При протіканні біокорозії металу в середовищі нафтопродуктів найактивнішими є такі види мікроорганізмів.

Під дією мікробіологічних процесів корозія виникає, переважно, на тих ділянках трубопроводів і нафтогазового обладнання, де збирається вода і відстоюється. Мікробіологічні дослідження свідчать про перетворення сульфатів і сульфідів у сірководень шляхом окиснення під дією СВБ або молекулярного водню, або водню, виділеного за катодної реакції. Таким чином, локальна (пітингова) корозія вуглецевих і

низьковуглецевих сталей нафтогазопроводів із внутрішнього боку труб виникає в місцях, сприятливих для життєдіяльності мікроорганізмів, зокрема СВБ. При цьому починає розвиватися мікробіологічна корозія, в результаті якої утворюються колонії виразок, що є проявом місцевої корозії.

Ефективний захист від біокорозійних руйнувань підземних металоконструкцій забезпечує використання бактерицидів для надання біостійкості захисним ізоляційним покриттям. Важливим також є використання біоцидів для обробки поверхні трубопроводів перед нанесенням ізоляційного покриття (зокрема ділянок трубопроводів у важкодоступних місцях) під час ремонту трубопроводів у трасових умовах. Крім біостійкості ізоляційних покриттів захист підземних металоконструкцій від корозії повинен обов'язково включати результати попереднього аналізу біокорозійної активності ґрунтів на основі комплексного визначення їх кислотності, вологості, питомого опору, наявності сульфатвідновлювальних бактерій, які є визначальними у мікробній асоціації ґрунтових мікроорганізмів.

**Результати досліджень та їх обговорення.** На основі базової мастики МБПД-1 (Б) приготували базовий праймер і модифіковані праймери (А) та (ЧАС), розчиненням як базової мастики, так і модифікованих мастик у бензині при масовому співвідношенні компонентів 1:2. З участю досліджуваних інгібіторів, змінюючи їх концентрацію у межах від 0,05 до 5,0% мас., приготували композиції модифікованих мастик та дослідили їх характеристики. Експериментально встановлено, що температура розм'якшення модифікованих мастик за однакової концентрації інгібітора (0,05%) в мастиці, залежно від природи інгібітора, змінюється від 99°C до 93°C. Глибина проникнення голки модифікованих мастик практично не залежить від природи інгібітора (відхилення значень від значення для базової мастики становить  $\pm 2$  одиниці). Для модифікованих мастик із досліджуваними інгібіторами спостерігали монотонне наростання розтягу в усьому діапазоні концентрацій, що вказувало на покращення їх пластифікуючих властивостей. Експериментальним шляхом вибрано оптимальну концентрацію інгібіторів для модифікації мастик, яка становила 0,1% мас. На основі модифікованих праймерів розроблено рецептури нових композицій модифікованих бітумно-полімерних ізоляційних покриттів і вивчено їх характеристики. При цьому приготовлено рецептури ізоляційних покриттів з однаковим інгібітором, введеним як до складу праймера, так і до складу мастики, а також різною комбінацією інгібіторів у складі праймерів і в складі мастик. Аналіз отриманих результатів доводить, що адгезія стрічки до мастики не залежить від рецептури композицій ізоляційного покриття. Водночас як адгезія мастики до заґрунтованого металу була вищою порівняно з базовою композицією для рецептур з інгібітором (А) та інгібітором (ЧАС) на 36,0 і 24% відповідно. Міцність на удар в більшості випадків відповідала нормативному показнику згідно з ДСТУ 4219 і становила 15 Дж. Загальна товщина ізоляційного покриття перебувала в межах 4,2–4,4 мм. У табл.1 наведено характеристики інноваційних біостійких модифікованих ізоляційних покриттів інгібітором (А) з класу амінів.

Таблиця 1

## Характеристики модифікованих ізоляційних покриттів

Праймер	Мастика	Адгезія стрічки до мастики, Н/мм	Адгезія мастики до заґрунтованого металу, Н/мм <sup>2</sup>	Загальна товщина захисного покриття, мм	Міцність при ударі при 20°С, Дж
Б	Б	1,5	0,50	4,3	15
Б+ 0,05-2,0% мас.(А)	Б+ 0,05-2,0% мас.(А)	1,54-1,7	0,58-0,70	4,2	15

Для підвищення надійності й тривалості експлуатації підземних нафтогазопроводів, покритих ізоляційними матеріалами на базі мастикових покриттів, необхідною умовою є їх біостійкість до дії ґрунтових корозійнонебезпечних мікроорганізмів, що досягається введенням до складу ізоляційних матеріалів біоцидів. Протягом модельного лабораторного експерименту було вивчено активність пригнічення росту СВБ роду *Desulfotomaculum* sp. та ТБ *Thiobacillus* sp., наданих кафедрою мікробіології Львівського національного університету ім. Івана Франка. Дослідження проводили, використовуючи дві концентрації інгібіторів 0,2 і 0,5 г/дм<sup>3</sup> поживного середовища. Експериментально встановлено, що рівень блокування ростової активності СВБ і ТБ досліджуваними інгібіторами складав 95,9–97,1%. Отримані результати доводять, що досліджувані інгібітори в складі ізоляційного покриття забезпечують відсутність мікробної колонізації на поверхні газонафтопроводів упродовж тривалого часу експлуатації підземних споруд, що сприяє цілісності ізоляційного покриття та знижує ймовірність виникнення й розвитку корозійно небезпечних дефектів.

Було проведено дослідно-промислові випробування інноваційних біостійких ізоляційних покриттів на базі модифікованих бітумно-полімерних мастик [10–11] у трасових умовах на магістральних газопроводах Західного (табл.2) та Південного регіонів згідно з ДСТУ 4219 [12].

Таблиця 2

Результати перевірки ізоляційного покриття на основі бітумно-полімерної мастики МБПД-1, модифікованої інгібітором (А) та стрічки ПВХ виробництва ЗАТ «Озом»

№ з/п	Назва показника	Вимоги згідно з ДСТУ 4219-2003	Результати випробувань	Методи випробувань
1	Зовнішній вигляд захисного покриття	Суцільний шар	Однорідний суцільний	ДСТУ 4219
2	Загальна товщина захисного покриття, мм	Не менше 4,2	4,5	ДСТУ 4219
3	Адгезія мастики до заґрунтованої сталеві поверхні, Н/мм <sup>2</sup>	Не менше 0,25	0,6	Додаток Е ДСТУ 4219
4	Адгезія стрічки до мастики, Н/мм	Не менше 1,5	1,7	Додаток Е ДСТУ 4219
5	Суцільність захисного покриття при електричній нарузі 5 кВ на 1мм товщини покриття	Відсутність пробою	Відповідає	ДСТУ 4219
6	Міцність на удар при t = 20°С, Дж	Не менше 15	18	Додаток А ДСТУ 4219

Результати випробувань підтвердили високу ефективність у забезпеченні протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних металокопункцій.

**Висновки.** Розроблено інноваційні біостійкі ізоляційні покриття на основі модифікованих бітумно-полімерних мастик інгібіторами з класу амінів та четвертинних амонійних солей. На основі результатів досліджень вибрано оптимальну концентрацію інгібіторів у складі праймера і мастики. Вивчено активність пригнічення росту СВБ роду *Desulfotomaculum sp.* та ТБ *Thiobacillus sp.* дослідженими інгібіторами. Експериментально встановлено, що рівень блокування ростової активності СВБ і ТБ даними інгібіторами складає 95,9–97,1%. Проведено дослідно-промислові випробування розроблених біостійких ізоляційних покриттів у трасових умовах на магістральних газопроводах Західного та Південного регіонів.

**Conclusions.** Innovative biostable insulating coatings based on modified bitumen-polymer sealant inhibitors of the amines and quaternary ammonium salts class have been developed. Basing on the investigation results the optimal concentration of inhibitor in the composition of the primer and putty was chosen. The activity of growth inhibition of SRB genus *Desulfotomaculum sp.* TV and *Thiobacillus sp.* inhibitors was studied. It was established experimentally, that the level of blocking the growth of CSR activity and TV of the inhibitors was 95,9–97,1%. A pilot-scale tests of the designed biostable insulating coatings in highway conditions on gas pipelines in Western and Southern regions have been carried out.

#### Список використаної літератури

- 1 Продовження ресурсу трубопровідного транспорту України [Текст] / Ю.В. Банахевич, А.В. Драгілев, Ю.М. Дьомін, О.Ф. Іткін, А.О. Кичма, В.О. Крупка, І.В. Лохман, Д.Ю. Петрина, М.С. Полутренко, Я.Т. Федорович. – Львів: СПОЛОМ, 2012. – 280 с.
- 2 Booth G.H., Tiller A.K. Cathodic characteristics of mild in suspension of sulphate-reducing bacteria // Corros. Sci. 1968. – V. 8. – P.583–600.
- 3 Степачов, В. Основні аспекти впливу біологічних чинників на розвиток корозійних процесів підземних сталевих трубопроводів [Текст] / В. Степачов, П. Лемешинський // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – Львів. – Спец.випуск №8. – С.645–649.
- 4 Пат. 822775 Україна, МПК (2006) C23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб захисту підземних нафтогазопроводів від корозії [Текст] / Є.І. Крижанівський, Я.Т. Федорович, М.С. Полутренко [та ін.]; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № a200610107; опубл. 12.05.2008, Бюл. № 9, 2008 р.
- 5 Пат. 89709 Україна, МПК (2009) C23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб протикорозійного захисту підземних нафтогазопроводів, прокладених в болотних, замулених ґрунтах, які містять сульфатредуючі бактерії [Текст] / Є.І. Крижанівський, Я.Т. Федорович, М.С. Полутренко [та ін.]; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № a200807330; опубл. 25.02.2010, Бюл. № 4, 2010 р.
- 6 Андреюк К.І. Мікробна корозія підземних споруд [Текст] / К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева [та ін.] – К.: Наукова думка, 2005 – 258 с.
- 7 Борецька М.О. Біоплівка на поверхні металу як фактор мікробної корозії [Текст] / О.М. Борецька, І.П. Козлова // Мікробіол. журн. – 2010, Т.72. - №3. –С.57-64.
- 8 Балькин, В.Н. Анализ результатов исследований по определению зараженности СВБ нефтепромысловых сред на объектах ТПП «Уралнефтегаз» [Текст] / В.Н. Балькин // Инженерная практика. – 2010. – № 6. – С.94–98.
- 9 Литвиненко, С.Н. Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспортировке и хранении [Текст] / С.Н. Литвиненко. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1970. – 51с.
- 10 ДСТУ 4219-2003. Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії [Текст] / Київ.: Держстандарт України, 2003. – 69 с.

Отримано 25.03.2014