

Фізико-технічні проблеми транспорту та зберігання енергоносіїв

УДК 622.4.076:620.197.6

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЦИДНИХ ТА БІОРЕЗИСТЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ

¹М.С. Полутренко, ²А.І. Піляшенко-Новохатний

¹ІФНТУНГ, 76019, м.Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42353,
e-mail: no@nimg.edu.ua

²Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»,
м. Київ, вул. Львівська, 23

Обґрунтовано напрямок досліджень, проведено аналіз використання інгібіторів корозії (біоцидів) в нафтогазовому комплексі. Досліджено вплив інгібіторів корозії промислового виробництва (інгібітори: «Г», «К», «Л», «М» і «Н») на біологічну активність тіонових (ТБ), сульфатвідновлювальних (СВБ) бактерій та корозійноактивних мікробних асоціацій. Встановлено чутливість СВБ до всіх досліджених інгібіторів: інгібітор «Н» концентрацією 0,3 г/л повністю блокує ферментну активність СВБ. Повне пригнічення розвитку СВБ спостерігається для інгібітора «К» при концентрації 0,4 г/л; інгібітора «Г» лише при 0,5 г/л; майже на 94% ефективний інгібітор «Л» при концентрації 0,5 г/л. Максимально активними по відношенню до мікробної асоціації мікроорганізмів виявилися інгібітори «К» і «Н». Визначено механізм блокування гідрогеназної реакції під дією досліджуваних інгібіторів. Встановлено, що інгібітори «Г» та «Н» блокують корозійні процеси за конкурентним механізмом, натомість інгібітори «К», «Л» і «М» – за неконкурентним механізмом. Визначено константи інгибування досліджених інгібіторів. Досліджені нітрогеновмісні інгібітори корозії рекомендовано до використання для захисту від мікробної корозії підземних металевих споруд.

Ключові слова: інгібітор, ферментна активність, бактерії, механізм

Обосновано направление исследований, проведен анализ использования ингибиторов коррозии (биоцидов) в нефтегазовом комплексе. Исследовано влияние ингибиторов коррозии промышленного производства (ингибиторы: «Г», «К», «Л», «М» и «Н») на биологическую активность тионовых (ТБ), сульфатредуцирующих (СВБ) бактерий и корозионноактивных микробных ассоциаций. Установлена чувствительность СВБ ко всем исследованным ингибиторам: ингибитор «Н» с концентрацией 0,3г/л полностью блокирует ферментативную активность СВБ. Полное подавление развития СВБ наблюдается для ингибитора «К» при концентрации 0,4 г/л; ингибитора «Г» лишь при 0,5 г/л; почти на 94% эффективный ингибитор «Л» при концентрации 0,5 г/л. Максимально активными в отношении микробной ассоциации микроорганизмов оказались ингибиторы «К» и «Н». Определен механизм блокирования гидрогеназной реакции под действием исследуемых ингибиторов. Установлено, что ингибиторы «Г» и «Н» блокируют коррозионные процессы по конкурентном механизме, а ингибиторы «К», «Л» и «М» - по неконкурентном механизме. Определены константы ингибирования исследованных ингибиторов. Исследованные азотсодержащие ингибиторы коррозии рекомендуются к использованию для защиты от микробной коррозии подземных металлических сооружений.

Ключевые слова: ингибитор, ферментная активность, бактерии, механизм

The direction of research is justified, the analysis of corrosion inhibitors (biocides) use in oil and gas complex is carried out. The effect of corrosion inhibitors industrial production (inhibitors: "G", "K", "L", "M", and "N") on the biological activity of thionic (TV), sulfate-reducing (SRB) bacteria and corrosive microbic associations is investigated. The SBR sensibility is set for all investigated inhibitors: inhibitor "H" of 0.3 g / l concentration completely blocks the enzyme activity of SBR. Complete suppression of SRB is observed for inhibitor "K" at 0.4 g / l concentra-

tion; inhibitor "G" only at 0,5 g / l; almost 94% effective inhibitor "L" at 0,5 g / l concentration. The inhibitor's "K" and "N" were maximum active in regard of microbic association of microorganisms. The mechanisms of blocking hydrogenase reaction under the effect of investigated inhibitors is determined. It is found that inhibitors "G" and "H" block corrosion processes according to competitive mechanism, instead of it inhibitors "K", "L" and "M" according to non-competitive mechanism. The inhibition constants of investigated inhibitors are studied. Nitrogen-containing corrosion inhibitors are recommended for antimicrobial corrosive protection of underground metal facilities.

Keywords: inhibitor, enzyme activity, bacteria, mechanism

Вступ

В реальних умовах експлуатації магістральних нафтогазопроводів ґрунтові бактерії циклу сірки, які зосереджуються довкола підземної споруди, здатні суттєво зменшувати ефективність антикорозійної дії катодного захисту [1]. Такий ефект є наслідком прояву високого рівня активності бактеріальних окислювально-відновлювальних ферментів. Мікробіологічна корозія підземних трубопроводів є однією з причин утворення піттингів та язв під продуктами корозії в ґрунтах підвищеної корозійної активності (солончаки, болотисті, замулені ґрунти). Корозію металу в підземному середовищі потрібно розглядати не як чисто електрохімічний процес, а обов'язково враховувати біологічний фактор (часка якого в корозійних процесах перевищує 50%), тобто як біоелектрохімічний процес. Тому захист нафтогазопроводів та інших підземних споруд від корозії слід проводити не тільки з врахуванням результатів попереднього аналізу біокорозійної активності ґрунтів, але й біостійкості покриттів.

Біокорозію металів зумовлює, як правило, не один вид мікроорганізмів, а їх сукупність. Найбільш небезпечними корозійними агентами для металу в підземному середовищі є бактерії циклу сірки: тіонові (ТБ) роду *Thiobacillus*, які окиснюють сірку та її сполуки до сульфатної кислоти, і сульфатвідновлювальні (СВБ) бактерії родів *Desulfovibrio* та *Desulfomaculum*.

Згідно із сучасними уявленнями, процес мікробіологічної корозії відбувається в місці контактування бактерій та металу, тобто у біоплівці, що формується на його поверхні та є накопиченням клітин бактерій і продуктів їх метаболізму [2-5].

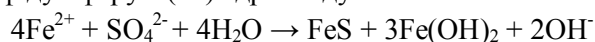
Основна участь мікроорганізмів у процесах корозії зводиться до катодної деполяризації шляхом використання водню та електронів в результаті безпосередньої дії ферментів; продукування агресивних продуктів внаслідок метаболізму, створення на поверхні металу умов, які зумовлюють появу концентраційних електрохімічних елементів. Зазначені фактори також можуть впливати одночасно. Особливістю корозії з участю мікроорганізмів в анаеробних умовах є те, що вона протікає за нейтральних значень рН-фактора, за відсутності кисню, а продукти корозії складаються з сульфідів заліза [6-7].

Корозія металоконструкцій під дією СВБ, порівняно з іншими видами біокорозії, зустрічається частіше. Для підземних споруд і конструкцій (нафтопромислове обладнання, трубопроводи, нафтобази та ін.), які знаходяться в глинистих, зволжених ґрунтах, характерна

анаеробна корозія з участю СВБ. Корозія металів під дією СВБ пов'язана, головним чином, з відновленням сульфатів до сірководню (біогенна сульфатредукція) :



та утворенням продуктів корозії: ферум сульфіді і ферум (III)гідроксиду:



На сталевих трубопроводах під дією біокорозії з участю СВБ утворюються окремі каверни або піттинги, в деяких випадках може мати місце і рівномірна корозія (рис. 1). 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 [8].



Рисунок 1 – Утворення корозійних язв, заповнених об'ємними продуктами корозії, в результаті дії СВБ на сталевий трубопровід

Очевидною стає необхідність застосування додаткових засобів протикорозійного захисту, а саме інгібіторів корозії. У випадку, коли йдеться про мікробіологічну корозію, інгібітори, що використовуються, повинні блокувати ріст, розвиток та біологічну активність корозійно-небезпечних груп мікроорганізмів, тобто виявляти біоцидні властивості [9-10].

З іншого боку, вимоги природоохоронного законодавства в останні роки стали більш жорсткими щодо застосування ксенобіотичних речовин у відкритих системах. Заборонено для використання ряд традиційних біоцидів. Головним критерієм, який визначає можливість застосування біоцидів інгібіторів корозії в експлуатаційній практиці, стає низький рівень їх

екологічної токсичності. Це мають бути речовини малочутливі до впливу змін навколишнього середовища, нездатні при руйнуванні утворювати токсичні продукти розкладу, тобто **біорезистентні**.

Підсумовуючи вищезазначене, можна сформулювати дві основні вимоги до інгібіторів мікробної корозії, які впроваджуються в промислове використання: біоцидність і біорезистентність. Перша з цих вимог вже є загальновищезазначеною, тож дослідження біоцидності інгібіторів корозії проводяться повсюдно. Вивчення ж біорезистентності інгібіторів корозії стосовно впливу на них бактерій циклу сірки нами проведено вперше.

Аналіз використання інгібіторів корозії (біоцидів) в нафтогазовому комплексі

Серед різних методів боротьби з корозією підземних металевих споруд провідне місце на даний час і на найближчу перспективу відводиться інгібіторному захисту, оскільки він не вимагає значних капіталовкладень.

Органічні інгібітори корозії забезпечують високий ступінь захисту металу від корозії при малих концентраціях в корозійному середовищі. Інгібітори володіють швидкою дією і їх використання є економічно ефективним.

Головними перевагами інгібіторного захисту є його простота, економічність і можливість заміни існуючого інгібітора на більш ефективний, не порушуючи при цьому схему технологічного процесу.

Не дивлячись на існуючу широку номенклатуру інгібіторів корозії і бактерицидів, постійно продовжується пошук нових, більш ефективних речовин, здатних виступати як в ролі інгібіторів універсальної дії, так і бактерицидів, здатних пригнічувати, а то і зовсім пригнічувати біокорозійні процеси. Необхідною умовою для таких інгібіторів є здатність виявляти бактерицидну дію та блокувати ферментну активність бактерій за механізмом неконкурентного інгібування [11]. Біоцидами можуть виступати як неорганічні сполуки: (хлор, гіпохлорити, пероксид водню, перманганат калію, йод, йодоформ, солі важких металів), так і органічні речовини (спирти, феноли, аміни, четвертинні амонійні солі (ЧАС), елементоорганічні речовини, які пригнічують ріст і розвиток мікроорганізмів різних фізіологічних груп [12-17]. Ці речовини коагулюють білки, окислюють сульфогідрильні групи у структурах білків і тим самим знищують клітини мікроорганізмів. Концентрація неорганічних біоцидів в ізоляційних покриттях сягає до 20% мас., органічних – 0,5 - 1,0% мас.

Найбільш ефективними інгібіторами корозії є солі та похідні амінів, діамінів та імідазолінів. Не дивлячись на широкий асортимент біоцидних добавок, практичний інтерес для пригнічення життєдіяльності сульфатвідновлювальних бактерій як найбільш агресивних серед ґрунтових мікроорганізмів здебільшого викликають аміни та четвертинні амонійні солі зага-

льної формули - $[R_3(R^1)N]^+X^-$, де: R і R¹ – вуглеводневі радикали, X – атом Галогену, або сульфат, нітрат, ацетат, гідроксид-йон), що визначається їх бактерицидністю. Основною перевагою органічних біоцидів перед неорганічними є висока ефективність дії при мінімальних концентраціях та стійкість біоцидної активності, яка пов'язана, ймовірно, з їх катіонною структурою. Четвертинні амонійні солі добре зарекомендували себе як ефективні засоби боротьби з сульфатвідновлювальними бактеріями на нафтопромислах. Біологічна дія четвертинних амонійних солей полягає у тому, що вони порушують структуру клітинних мембран і спричинюють денатурацію клітинних білків, а також знижують активність ключових ферментів [12]. Природа вуглеводневого радикалу в молекулах четвертинних амонійних солей також впливає на їх біоцидну активність. Так, наприклад, збільшення довжини ланцюга до C₁₂ або наявність в молекулах двох C₁₀ – ланцюгів призводить до зниження інгібувальної концентрації з 800 до 100 мг/л. Іншими перевагами використання четвертинних амонійних солей як біоцидів є те, що вони забезпечують високий ступінь захисту сталі від корозії в присутності сульфатвідновлювальних бактерій (90-94%), володіють високими бактерицидними властивостями, є нетоксичними, відносяться до IV класу небезпеки і можуть з успіхом використовуватися в умовах анаеробної корозії, зумовленої сульфатвідновлювальними бактеріями, не завдаючи шкоди довкіллю [18].

Останніми роками спостерігається поживлення інтересу до біоцидних препаратів на основі похідних полігексаметиленбігуанідину, які у водних розчинах пригнічують ріст багатьох бактерій і грибів при концентрації 0,1-1%. Ефективність біоцидної дії визначається, як правило, величиною позитивного заряду, що забезпечує взаємодію з клітиною. Бактерицидна дія похідних гуанідинів визначається їх здатністю зв'язуватися з клітинними стінками і мембранами бактерій, проникати в ядро клітин і інгібувати клітинні ферменти.

Послідовність процесів, які призводять до знищення клітин, включає в себе: 1) адсорбцію молекули біоциду на поверхні клітини; 2) дифузю сорбованої молекули через стінку клітини; 3) зв'язування дифундової молекули з цитоплазматичною мембраною; 4) деструкцію або дестабілізацію цитоплазматичної мембрани; 5) виділення з клітин компонентів цитоплазми; 6) знищення клітин. Здатність зв'язуватися з мембранами в основному визначається наявністю у макромолекулі позитивно заряджених груп, зокрема четвертинних амонійних груп.

В більшості реальних експлуатаційних ситуацій бактерії циклу сірки, за рахунок активності окислювально-відновлювальних ферментів, здатні протидіяти впливу потенціалу катодного захисту. Зазвичай це призводить до значного прискорення корозійних процесів. Потреба в додаткових засобах протикорозійного захисту, на нашу думку, є беззаперечною. Таку функцію можуть виконувати інгібітори корозії,

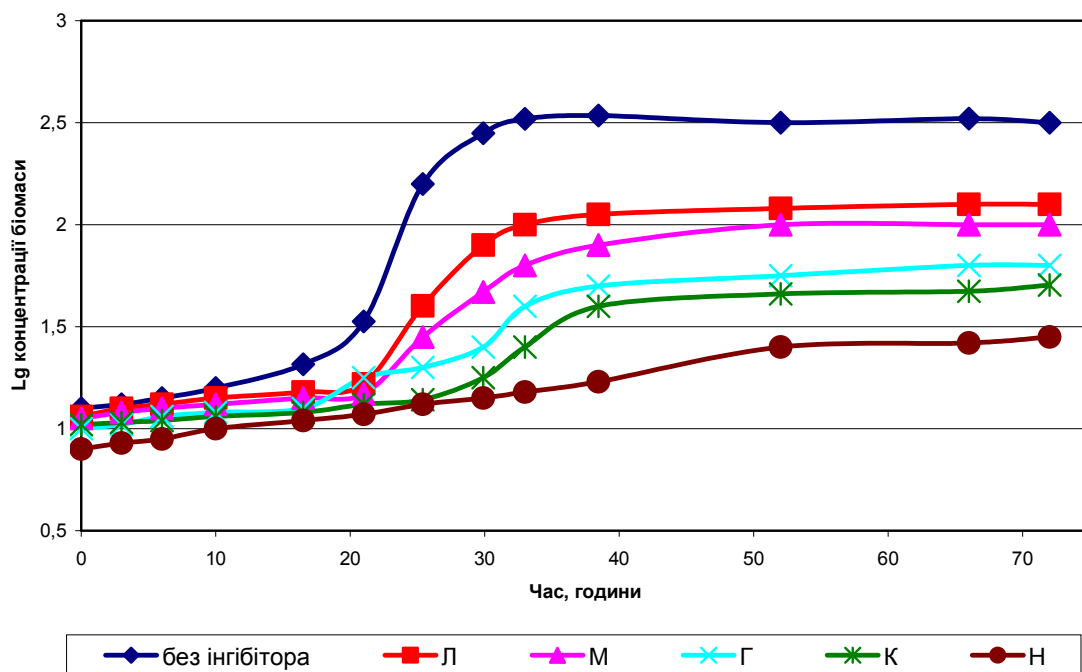


Рисунок 2 – Вплив четвертинних нітрогеновмісних сполук на швидкість росту *Thiobacillus thioarvus* шт.61. (Всі інгібітори були взяті в концентрації 0,2 г/л)

які, окрім блокування електрохімічних корозійних реакцій, здатні пригнічувати розвиток та біологічну активність корозійно-небезпечних груп мікроорганізмів. Оскільки мікроорганізми, які зумовлюють біокорозію, швидко адаптуються до існуючих біоцидів, що вимагає збільшення концентрації біоциду в міру адаптації і збільшує екологічне навантаження на довкілля, тому актуальною проблемою залишається підбір біоцидів, активних до асоціатів корозійно-небезпечних мікроорганізмів з мінімальною концентрацією їхньої дії.

Метою даного дослідження є вивчення впливу п'яти інгібіторів корозії промислового виробництва (інгібітори: «Г», «К», «Л», «М» і «Н»), які можуть виступати складовими інноваційних композицій інгібуючих систем на біологічну активність тіонових (ТБ), сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) та корозійноактивних мікробних асоціацій. Досліджувані інгібітори відносяться до четвертинних нітрогеновмісних сполук, що різняться за фізичними властивостями, зокрема за розчинністю у воді та в органічних розчинниках. З комерційних міркувань назви досліджуваних інгібіторів корозії не розкриваються.

Результати досліджень та обговорення

Проведені нами дослідження показали, що серед четвертинних нітрогеновмісних сполук за впливом на ацидофобні тіонові бактерії *Thiobacillus thioarvus* шт.61 можна виділити інгібітор «Н», який більш ніж на 90 відсотків пригнічував їх ріст.

Близькими до нього, за ефективністю дії, виявилися інгібітори «Г» і «К», які майже на 80% пригнічували швидкість росту досліджу-

ваних мікроорганізмів при концентрації 0,5 г/л (рис. 2). В порівняльних умовах за концентрацією інгібітора блокування швидкості росту тіонових бактерій на 50% було відмічено для інгібітора «М» і на 60% - для інгібітора «Л».

Для сульфатвідновлювальних бактерій основним критерієм їх біокорозійної активності є активність ферменту гідрогенази. Саме з цією метою нами було проведено серію експериментів з вивчення впливу інгібіторів корозії на гідрогеназну реакцію.

Показано чутливість сульфатвідновлювальних бактерій до всіх досліджуваних інгібіторів, що свідчить про їх бактерицидні властивості та можливість використання для захисту від мікробної корозії підземних металевих споруд. Серед досліджуваних інгібіторів лідером за цим показником також є інгібітор «Н», який повністю блокує ферментну активність сульфатвідновлювальних бактерій за концентрації 0,3 г/л (рис. 3). З ростом концентрації інгібіторів повне пригнічення розвитку сульфатвідновлювальних бактерій спостерігається для інгібітора «К» за концентрації 0,4 г/л; інгібітора «Г» лише при 0,5 г/л; майже на 94% ефективний інгібітор «Л» за концентрації 0,5 г/л.

Нами було проведено визначення механізму, за яким відбувається блокування ростової та ферментної активності корозійноактивних бактерій циклу сірки [11]

На рис. 4 і 5 відображені результати визначення механізму блокування гідрогеназної реакції під дією досліджуваних інгібіторів. Як видно з представлених на рис. 3 і 4 залежностей, інгібітори «Г» та «Н» блокують корозійні процеси за конкурентним механізмом.

Механізм інгібування за конкурентним механізмом передбачає, що дія інгібітора може бути послаблена, або і зовсім знівельована у

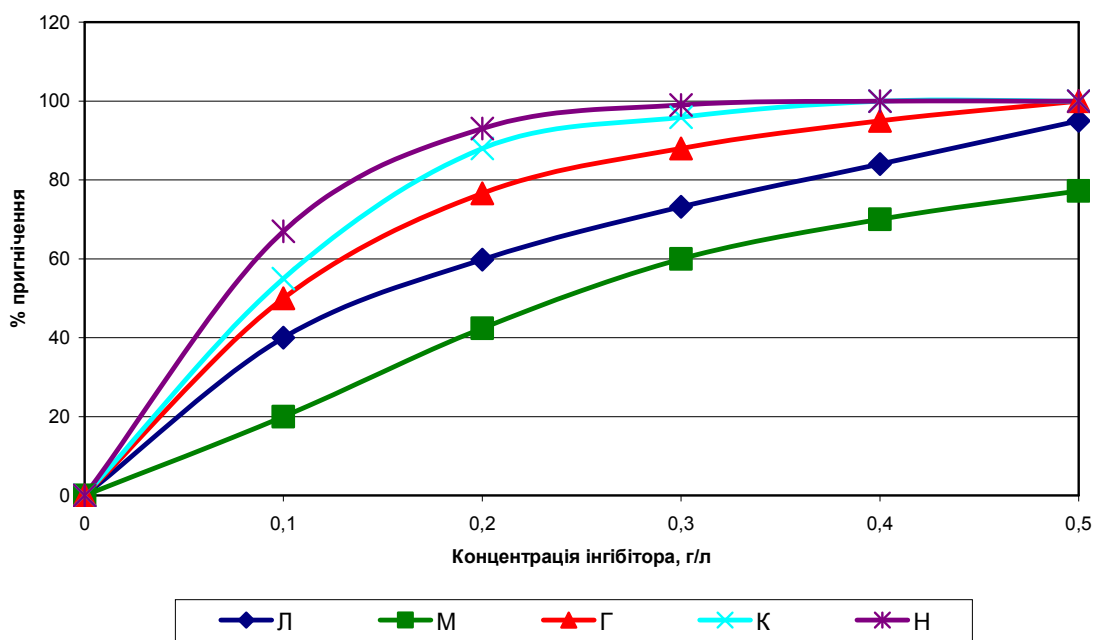


Рисунок 3 – Вплив четвертинних нітрогеновмісних сполук на гідрогеназну активність *Desulfovibrio desulfuricans* щтм. 10

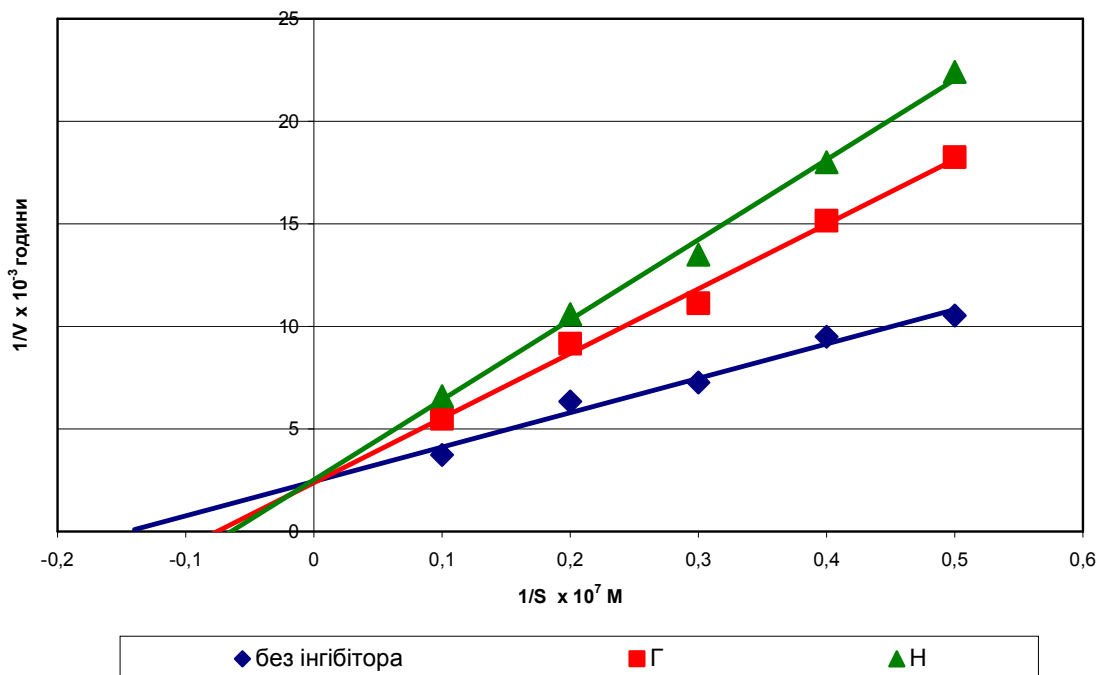


Рисунок 4 – Конкурентне інгібування корозійних процесів четвертинними нітрогеновмісними сполуками

випадку зниження його ефективної концентрації, яка може змінюватися за рахунок виведення інгібітора із реакційного середовища або при додатковому внесенні у реакційне середовище субстрату. За графічним методом для даних інгібіторів визначено константи інгібування (K_i), які складають $11 \pm 0,5$ мг/л (інгібітор «Г») та $8,8 \pm 0,4$ мг/л (інгібітор «Н»).

Натомість інгібітори «К», «Л» і «М» блокують гідрогеназну реакцію корозійноактивних СВБ за неконкурентним механізмом (рис. 4). При неконкурентному механізмі інгібування відбувається незворотне блокування гідрогена-

зної реакції і ефект від дії інгібітора не може бути знятий за рахунок підвищення концентрації субстрату в реакційному середовищі.

Для неконкурентних інгібіторів: «К», «Л» і «М» константи інгібування склали: $9,3 \pm 0,3$ мг/л для інгібітора «М», $8,1 \pm 0,3$ мг/л для інгібітора «К» і $7,2 \pm 0,3$ мг/л для інгібітора «Л».

Близькі значення констант інгібування спостерігались для інгібітора «К» та інгібітора «Н», проте останній впливає на корозійні процеси за конкурентним механізмом.

Підсумовуючи вищевикладене, можна зробити висновок, що в короткотривалому лабора-

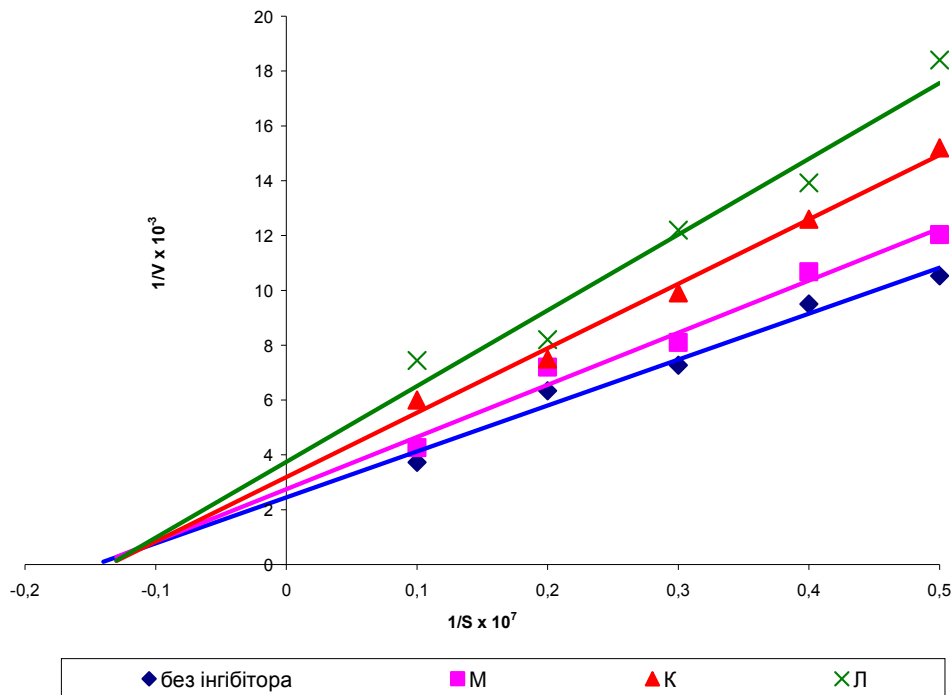


Рисунок 5 – Неконкурентне інгібування корозійних процесів четвертинними нітрогеновмісними сполуками

торному модельному експерименті найкращі біоцидні властивості виявив інгібітор «Л».

Остаточна оцінка ефективності протикорозійної дії інгібіторів в умовах активного розвитку процесів життєдіяльності мікроорганізмів можлива лише за умови вивчення їх довготривалої поведінки, а саме стійкості до впливу бактерій - біостійкості. З цією метою було проведено лабораторні дослідження із впливу природи інгібіторів на швидкість корозії сталі 17Г1С. Час експозиції становив 6 місяців. Швидкість корозії металевих зразків, які були занурені в тест-систему, визначали гравіметричним методом за формулою (1) [19]

$$V = \frac{\Delta P}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

де ΔP – втрата маси металу (мг);
 S – площа поверхні зразка (дм²);
 τ – час експозиції (доби).

На рис. 6 представлені результати проведених досліджень, аналіз яких свідчить, що у випадку інгібіторів «Г» і «К» у тест-системах швидкість корозії практично не змінювалася.

У варіанті з додаванням інгібітора «М» спостерігалось зростання швидкості корозії на 10-15% на завершальному етапі експерименту. Для інгібітора «Н» таке зростання складало близько 25%. Спостерігалась інтенсифікація корозійних процесів під дією інгібітора «Н», що може бути зумовлена як збільшенням чисельності бактерій СВБ, так і хлорид-йонами, які можуть утворюватися при деградації інгібітора.

Попередніми дослідженнями [13, 15] нами було встановлено, що модифікація заводської мастики марки МБПД-1 органічними інгібіторами корозії (діаміни, четвертинні амонійні

солі, солі нафтових кислот, етаноламін, ненасичені жирні кислоти) дозволяє отримувати бітумно-полімерні мастики з підвищеними адгезійними показниками та покращеними пластифікуючими і гідрофобними властивостями.

Метою даної серії експериментальних досліджень було вивчення бактерицидної активності органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії різних класів, які можуть використовуватися для модифікації мастик на бітумно-полімерній основі до дії ВОБ та ДНБ бактерій, які в процесі життєдіяльності, призводять до руйнування цілісності захисних ізоляційних покриттів.

Методом дифузії в агаризоване середовище, засіяне культурами бактерій, проведено дослідження бактерицидної активності даних інгібіторів корозії згідно з ДСТУ 3999-2000 [20].

Випробування проводили у чашках Петрі, простерилізованих у сушильній шафі за температури (160⁺²₋₁₀) °С протягом (150 ± 5) хв. З фільтрувального паперу нарізали диски діаметром 1 см, розміщували їх у чашках Петрі і стерилізували. Культури бактерій вирощували на м'ясопептонному агарі (МПА) протягом двох діб. Виготовлення МПА – за ГОСТ 9.082.

Як тест-мікроорганізми були використані вуглеводеньокиснювальні бактерії (ВОБ) та денітрифікувальні бактерії (ДНБ), які були виділені з пошкодженого бітумного покриття магістрального газопроводу «Пасічна-Долина». Для оцінки бактерицидної активності досліджуваних інгібіторів визначали діаметр зон затримки росту мікроорганізмів.

Одержані результати мікробіологічних досліджень (табл. 1) свідчать, що всі досліджувані

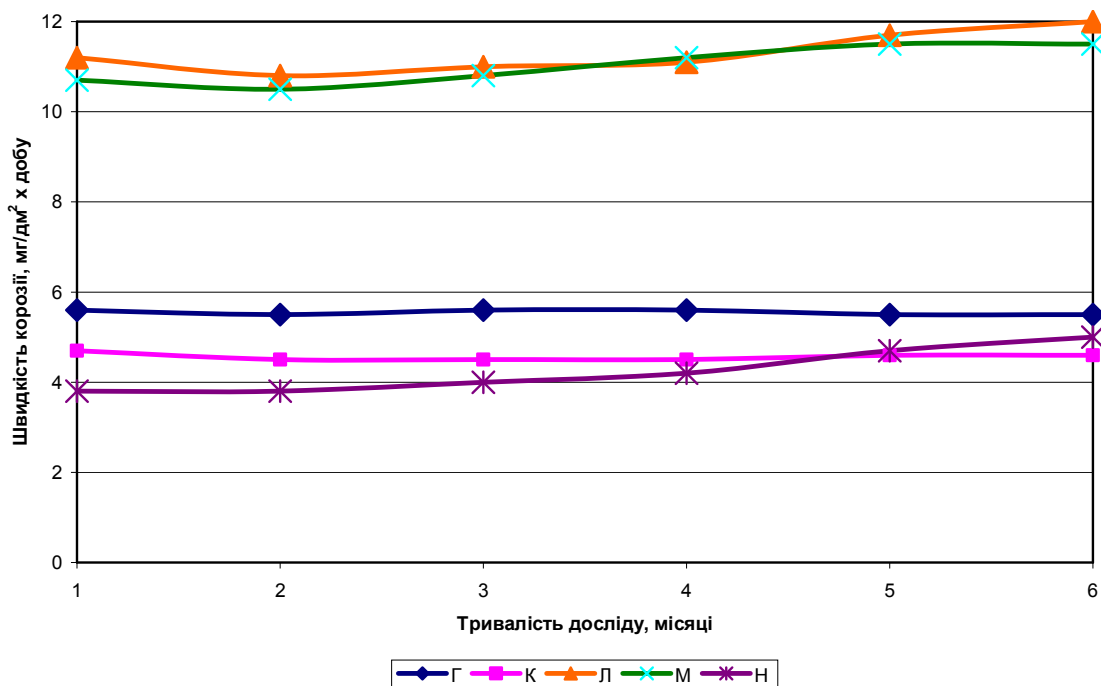


Рисунок 6 – Вплив природи інгібітора на швидкість корозії сталевих зразків

інгібітори, за винятком інгібітора «К», володіють бактерицидною активністю. При цьому слід зазначити, що у інгібітора «К» всі чотири вуглеводневі радикали є однаковими з малим числом атомів Карбону. При збільшенні вуглеводневого радикалу на чотири атоми Карбону при переході від інгібітора «Л» до «М» бактерицидна активність практично не змінилася. Дещо вищою бактерицидною активністю володіє інгібітор «Н» на основі поліалкіленгуанідину, механізм бактерицидної дії якого подібний до механізму дії четвертинних амонійних солей.

Статистичну обробку результатів проводили з ймовірністю достовірних даних 0,95, число вимірювань 3.

На рис. 7 зображено зони пригнічення росту вуглеводеньокиснювальних і денітрифікуювальних бактерій під впливом інгібіторів корозії.

Результати проведених досліджень бактерицидної активності органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії свідчать про їх поліфункціональність, здатність гальмувати не тільки електрохімічну корозію, а й проявляти біоцидні властивості, за винятком інгібітора «К».

Модифікація базової мастики дослідженими біоцидами дасть змогу отримувати біостійкі модифіковані мастики з підвищеними адгезійними характеристиками та гідрофобністю, що відкриває перспективу для їх використання на таких проблемних ділянках траси, як заболочені та замулені ґрунти, де найбільший ризик розвитку мікробіологічної корозії, зумовленої анаеробними мікроорганізмами, є найбільшим.

З участю даних біоцидів одержано зразки модифікованих мастик на базі заводської мастики та проведено вивчення їх мікробної стійкості за методиками згідно з ДСТУ 3999-2000.

Таблиця 1 – Бактерицидна активність нітрогеновмісних інгібіторів відносно суспензії ВОБ та ДНБ бактерій

Інгібітор	Радіус пригнічення росту, мм
«К»	0
«Л»	11,0 ± 0,20
«М»	12,0 ± 0,29
«Н»	13,2 ± 0,19

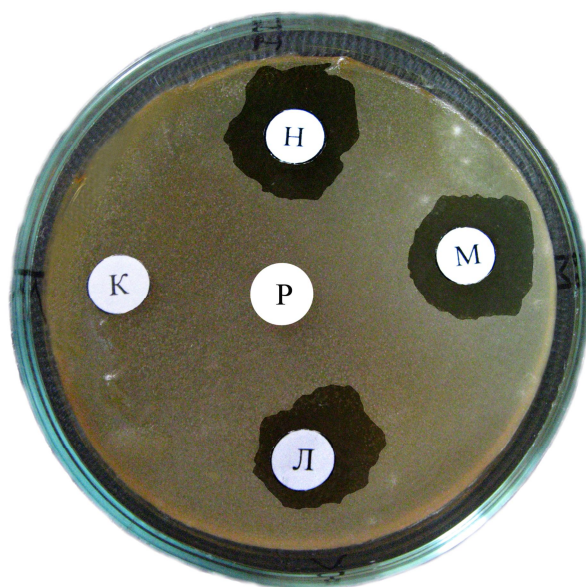


Рисунок 7 – Зони пригнічення росту ВОБ і ДНБ бактерій під впливом інгібіторів корозії

Суть методу полягала у кількісному визначенні інтенсивності росту бактерій у присутності покриття як єдиного джерела вуглецю. Досліди

були поставлені у двох варіантах: на середовищі Таусона (без вуглеводню) і середовищі Гільтая (табл. 2).

Таблиця 2 – Варіанти мікробіологічних досліджень

Дослід	Контроль
I варіант	
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	
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»

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/см³ середовища. 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. Згідно з критеріями мікробної стійкості ДСТУ 3999-2000 в порівнянні з контролем, результати візуального огляду показали, що середовища Таусона і Гільтая, в яких про-

водилися випробування на стійкість до вуглеводеньокиснювальних і денітрифікувальних бактерій зразків мастик, були прозорими, плівки бактерій на їх поверхнях не було виявлено, що дало підстави стверджувати, що бітумно-полімерні ізоляційні мастики, модифіковані інгібіторами корозії «Л», «М», «Н» 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.

Одержання біостійких модифікованих мастик з участю нітрогеновмісних 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 газонафтопроводів.

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

Висновки

Досліджено вплив інгібіторів корозії промислового виробництва (інгібітори: «Г», «К», «Л», «М» і «Н») на біологічну активність тіонових (ТБ), сульфатвідновлювальних (СВБ) бактерій та корозійноактивних мікробних асоціацій. Встановлено чутливість СВБ до всіх досліджуваних інгібіторів корозії. Вивчено механізм блокування гідрогеназної реакції під дією досліджених інгібіторів та визначено константи інгібування. Встановлено зони пригнічення росту ВОБ і ДНБ бактерій під впливом досліджених інгібіторів корозії. Вперше вивчено біорезистентність нітрогеновмісних інгібіторів корозії до впливу на них бактерій циклу сірки.

Рекомендовано досліджені інгібітори застосовувати для моделювання інноваційних інгібуючих систем захисту підземних металоконструкцій від мікробіологічної корозії.

Література

- 1 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. – 527 с.
- 2 Благник Р. Микробиологическая коррозия / Р. Благник, В. Занова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
- 3 Андреюк К.І. Мікробна корозія підземних споруд / К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева [та ін.]. – К.: Наукова думка, 2005. – 258 с.

- 4 Davey M.E. Microbial biofilms: from ecology to molecular genetics / M.E. Davey // Microbiol. Mol. Biol. Rev. – 2000. – 64, N 9. – P. 847-867.
- 5 Hamilton W.A. Sulfate-reducing bacteria and anaerobic corrosion / W.A. Hamilton // Ann. Rev. Microbiol. – 1985. – 39. – P. 195–217.
- 6 Борецька М.О. Біоплівка на поверхні металу як фактор мікробної корозії / О.М. Борецька, І.П. Козлова // Мікробіол. журн. – 2010, Т.72. – № 3. – С. 57-64.
- 7 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.
- 8 Розанова Е.П. Возбудители биогенной сульфатредукции / Е.П. Розанова, Е.С. Кузнецова. – М.: Наука, 1980. – 188 с.
- 9 Бойченко С.В. Забезпечення біологічної стабільності вуглеводневих палив / С.В. Бойченко, Н.М. Кучма // Вісник НАУ. – 2004. – № 4. – С. 161-164.
- 10 Липович Р.Н. Микробиологическая коррозия и методы ее предотвращения / Р.Н. Липович, А.А. Гоник, К.Р. Низамов [и др.] // ТНТО, ВНИИОЭНГ, 1977. – 46 с.
- 11 Диксон М. Ферменты / М. Диксон, Э. Уэбб; перев.с англ. М.: Мир, 1982. – 392 с.
- 12 Белоглазов С.М. Четвертичные аммониевые соли как ингибиторы коррозии стали в присутствии СРБ / С.М. Белоглазов, З.И. Джафаров, В.Н. Поляков [и др.] // Защита металлов. – 1991. – 27 – № 6. – С. 1041-1045.
- 13 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.
- 14 Крижанівський Є.І. Підвищення протикорозійних характеристик та надання біостійкості захисним ізоляційним покриттям на бітумно-полімерній основі / Є.І. Крижанівський, Я.Т. Федорович, М.С. Полутренко [та ін.] // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2011. – № 3 (40). – С. 100-105.
- 15 Пат. 822775 Україна, МПК (2006) С23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб захисту підземних нафтогазопроводів від корозії / Крижанівський Є.І., Федорович Я.Т., Полутренко М.С. [та ін.]; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № а200610107; опубл. 12.05.2008, Бюл. № 9, 2008 р.
- 16 Пат. 89709 Україна, МПК (2009) С23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб протикорозійного захисту підземних нафтогазопроводів, прокладених в болотних, замулених ґрунтах, які містять сульфатредукуючі бактерії / Крижанівський Є.І., Федорович Я.Т., Полутренко М.С. [та ін.]; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № а200807330; опубл. 25.02.2010, Бюл. № 4, 2010 р.
- 17 Пат. 84769 Україна, МПК (2006) С23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб ремонту стальних трубопроводів / Крижанівський Є.І., Федорович Я.Т., Полутренко М.С. [та ін.]; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № а200610107; опубл. 25.03.2008.
- 18 Пуриш Л.М. Влияние СВБ на коррозию стали в присутствии ингибиторов / Л.М. Пуриш, И.С. Погребова, И.А. Козлова // Микробиол. журн. – 2002. – № 6. – С. 67-72.
- 19 Сухотин А.М. Техника борьбы с коррозией / А.М. Сухотин. – Л.: Химия, 1980. – 223 с.
- 20 Покриття захисні полімерні, нафтобітумні та кам'яновугільні. Методи лабораторних випробувань на біостійкість: ДСТУ 3999-2000. – [Чинний від 2001-07-01]. – К.: Держстандарт України, 2001. – 16 с. – (Національний стандарт України).

Стаття надійшла до редакційної колегії

03.12.12

Рекомендована до друку професором
Є. І. Крижанівським