

МІКРОБІОЛОГІЧНА КОРОЗІЯ ПІДЗЕМНИХ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ ТА СПОСОБИ ЇХ ЗАХИСТУ

М.С. Полутренко

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42353,
e-mail: mp@nimg.edu.ua

*Показано, що корозійним руйнуванням під дією мікроорганізмів (мікробіологічної корозії) піддаються підземні, наземні та підводні споруди. Корозію металів і металокопункцій в підземному середовищі зумовлюють сульфатвідновлювальні бактерії (СВБ) родів *Desulfovibrio* та *Desulfotomaculum* і тионові бактерії роду *Tiobacillus*. Мікроорганізми руйнують не тільки безпосередньо метал, але й захисні ізоляційні покриття копункцій труб, прокладених в глинистих та болотистих ґрунтах, що містять сірководень.*

Розкрито основну причину виникнення біокорозійних руйнувань на нафтопромислах. Наведено основні заходи для запобігання розвитку мікробіологічної корозії. Розроблено інноваційні модифіковані мастики з підвищеними гідрофобними властивостями та біостійкістю до дії ВОБ та СВБ бактерій.

Ключові слова: мікробіологічна корозія, металокопункції, інгібітори

*Показано, что коррозийным разрушением под влиянием микроорганизмов (микробиологической коррозии) подвергаются подземные, наземные и подводные сооружения. Коррозию металлов и металлокопункций в подземной среде вызывают сульфатредуцирующие бактерии (СВБ) родов *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum* и тионовые бактерии рода *Tiobacillus*. Микроорганизмы разрушают не только непосредственно металл, но и защитные изоляционные покрытия копункций труб, находящихся в глинистых, болотных почвах, содержащих сероводород.*

Раскрыто основную причину возникновения биокоррозийных разрушений на нефтепромыслах. Приведены основные меры для предотвращения развития микробиологической коррозии. Разработаны инновационные модифицированные мастики с повышенными гидрофобными свойствами и биостойкостью к действию ВОБ и СВБ бактерий.

Ключевые слова: микробиологическая коррозия, металлокопункции, ингибиторы

*It is shown that corrosion by microorganisms (microbiological corrosion) damages underground, surface and underwater structures. Corrosion of metals and metal constructions in underground environment is caused by sulfate-reducing bacteria (SRB) of *Desulfovibrio* and *Desulfotomaculum* genera and thiobacteria of *Tiobacillus* kind. Microorganisms destroy not only metal, but also the protective insulating coating of pipe constructions which are located in clay and peat soils containing hydrogen sulphide.*

The main cause of biocorrosional destructions at oil industry facilities has been revealed. The basic steps to prevent the development of microbiological corrosion have been developed. Innovative modified mastics with high hydrophobic properties and bioresistance to PSA and SRB bacteria influence have been developed

Keywords: microbiological corrosion, metal constructions, inhibitors.

Від надійної та ефективної роботи підземних металокопункцій, основними з яких є трубопроводи, залежить енергетична та екологічна безпека нашої держави.

Інтенсифікація процесів ґрунтової корозії підземних металокопункцій під впливом мікроорганізмів є наочним проявом антропогенного навантаження на довкілля.

Мікробіологічна або біокорозія корозія (від грецького *bios* – життя і латинського *corrosio* – роз'їдання) – це процес руйнування копункційних матеріалів та протикорозійного захисного покриття під дією наявних у середовищі мікроорганізмів (бактерій, грибів, водоростей, дріжджів). Найперші відомості про участь мікроорганізмів у корозії матеріалів з'явилися наприкінці ІХ ст. Біокорозію можна розглядати як самостійний процес, однак в більшості випадків вона проходить в сукупності з атмосферною або ґрунтовою корозією, у водних розчинах електролітів, ініціюючи та інтенсифікуючи їх [1-2]. Особлива увага приділяється корозійним руйнуванням під дією мікроорганізмів (се-

ред всіх біодеструкторів на частку мікроорганізмів припадає 80%), внаслідок мікробіологічної корозії, яким піддаються підземні, наземні та підводні споруди (газопроводи, нафтопроводи, бензобаки, кабелі, резервуари для палива, насосні труби, корпуси суден тощо.) [3-5].

У присутності мікроорганізмів корозійні процеси металів та металокопункцій набувають специфічного характеру. Мікроорганізми не тільки безпосередньо самі руйнують метал, але часто впливають і на хімічні, електрохімічні та інші процеси, підсилюючи або послаблюючи той чи інший вид корозії [6].

Вплив мікроорганізмів на корозію сталі підземних металокопункцій може здійснюватися декількома шляхами:

1) Абсорбція живильних речовин (включаючи кисень) мікроорганізмами, що ростуть, прикріпившись до металевої поверхні. Це сприяє створенню елементів диференціальної аерації і концентраційних елементів іншого типу, які виникають між внутрішньою стороною продуктів росту і вологою поверхнею. У елект-

рохімічних елементах такого роду анодна поверхня лежить під продуктами мікробіологічного росту і на ній відбувається утворення піттингів. Всі типи мікроорганізмів, які розвиваються колоніями, в такій ситуації є потенційно небезпечними.

2) Утворення певних кінцевих і проміжних продуктів росту. Ця категорія може бути умовно поділена наступним чином:

– утворення високомолекулярних поверхнево-активних речовин. Наприклад, мікроорганізми у процесі росту в системах мастил, що містять сліди води, сприяють утворенню емульсії вода-мастило. Зміна у властивостях мастил може стати причиною корозії. Мастило може застосовуватися в композиції покриття як пластифікатор;

– утворення сульфатної кислоти в результаті життєдіяльності сіркобактерій. Деякі види тіонових бактерій виробляють сульфатну кислоту в таких кількостях, що рН середовища може знизитися до 0,5, внаслідок чого різко прискорюється процес руйнування металу;

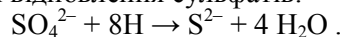
– утворення органічних кислот. Карбонові кислоти, що виділяються багатьма бактеріями в навколишнє середовище, найбільш небезпечні для трубопроводів у ґрунті за умови, що відбувається локальне зростання концентрації під шаром грибка;

– утворення йонів сульфідів під дією сульфатвідновлювальних бактерій, що сприяють катодній деполіризації.

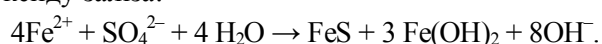
Багато мікроорганізмів викликають кислотну корозію за рахунок окислення протикорозійних покриттів трубопроводу. Зокрема, бактерії, що руйнують целюлозу, можуть розвиватися на покриттях підземних трубопроводів. При недостатній аерації кінцевим продуктом окислення органічних речовин є CO_2 . При недостатній аерації в результаті окислення утворюються органічні кислоти. На виникнення анаеробної сульфідної корозії вказує наявність піттингів, поява чорних продуктів корозії, а також характерний запах сірководню. Бактерії, здатні відновлювати сульфати, присутні майже у всіх природних ґрунтах і водах: сильно забруднені води містять від 10^5 до 10^6 бактерій на 1 см^3 , при вмісті їх менше 100 на 1 см^3 вода вважається некорозійноагресивною.

Корозію металів і металоконструкцій в підземному середовищі найчастіше пов'язують з життєдіяльністю сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) родів *Desulfovibrio* та *Desulfotomaculum* і тіонових бактерій роду *Tiobacillus*, здатних окислювати сірку та її сполуки до сульфатної кислоти, різко знижуючи рН середовища. Випадки анаеробної корозії найбільш характерні для підземних споруд і металоконструкцій (нафтове обладнання, трубопроводи, нафтобази та ін.), що знаходяться в глинистих і водонесних шарах ґрунту.

Корозія металів під дією СВБ пов'язана з утворенням бігенного сірководню і сульфідів в результаті відновлення сульфатів:



Видалення водню з поверхні металу призводить до утворення сульфідів заліза і гідроксиду заліза:



Сульфід заліза по відношенню до заліза є ефективним катодом, і є причиною інтенсифікації його розчинення.

Механізм біокорозії під дією СВБ є складним і багатограним, оскільки одночасно протікає декілька багатадійних процесів. Поряд з відновленням сульфатів, як правило, відбувається відновлення фосфатів.

Особливої актуальності набувають дослідження процесу мікробіологічної корозії під дією СВБ у нафтовій промисловості. Це пов'язано з підвищенням ефективності нафтових родовищ, широким впровадженням методу законтурного наводнення нафтоносних пластів. Однак досвід застосування даного методу на нафтопромислах вказує на часті випадки аварій, швидкий вихід з ладу нафтового обладнання та руйнування трубопроводів. Було встановлено, що корозійні руйнування мають біологічну природу і пов'язані з діяльністю СВБ. Основною причиною виникнення біокорозійних руйнувань на нафтопромислах було те, що вода, яка нагніталася під землю, не була попередньо очищена від сульфатів, в результаті чого під землею створилися сприятливі температурні, хімічні та екологічні умови для інтенсивного росту СВБ. Ще одним прикладом біокорозії під дією СВБ є корозія підземних резервуарів з нафтопродуктами. В даному випадку корозійним руйнуванням піддається донна частина резервуарів, де збирається шлам і так звана «підтоварна» вода, яка потрапляла до нафтопродуктів у процесі їх зберігання і транспортування. Через високий вміст у цій воді корозійноактивних солей і мікроорганізмів, корозія набувала виразкового характеру, що призводило навіть до наскрізних перфорацій [7].

Крім корозійного руйнування підземних металоконструкцій під дією корозійно-небезпечних мікроорганізмів, практика експлуатації трубопроводів наводить приклади раннього руйнування ізоляційних покриттів у глинистих, болотистих ґрунтах, що містять сірководень.

Так, в солончакових ґрунтах Туркменії, які містять гіпс, зафіксовано руйнування бітумної ізоляції посиленого типу на трубопроводах протягом 3-4 років експлуатації, при цьому метал активно кородував. Не дивлячись на те, що для розвитку мікроорганізмів необхідне джерело живлення у вигляді органічних і неорганічних сполук, поява мікроорганізмів, що викликають корозію, не приписується окремим ґрунтам. Сукупність таких факторів, як вологість, наявність неорганічних та органічних сполук, вміст кисню і сприятлива температура ґрунту створюють умови, необхідні для розвитку того чи іншого виду бактерій.

Від дії бактерій циклу сірки – тіонових і сульфатвідновлювальних проходить руйнування конструкцій трубопроводів, оскільки ці бак-



Рисунок 1 – Дефекти бітумної ізоляції

терії є активними збудниками електрохімічної корозії. Найбільшої шкоди в умовах підземної корозії завдають СВБ. В умовах ґрунту, де повітрообмін затруднений, поверхня металевої конструкції стає місцем формування колоній мікроорганізмів. В ґрунті, що прилягає до металу (феросфера), корозійний процес прискорюється на 1-3 порядки. З феросфери СВБ мігрують до поверхні кородуючого металу (хемотаксис, або спрямований рух до йонів заліза та інших сполук), концентруються на ній і утворюють біоплівку, яка є місцем виникнення електрохімічних реакцій. В таких процесах СВБ безпосередньо впливають на швидкість анодної чи катодної реакції. Мікробна деструкція захисного ізоляційного покриття, під дією гетеротрофного блоку аеробних і анаеробних бакте-

рій: ВОБ (вугледеньокиснювальних), ЗВБ (залізо відновлювальних), ДНБ (денітрифікувальних) та СВБ, призводить до зміни фізико-механічних властивостей захисних матеріалів [8-9]: зменшується їх міцність, еластичність, адгезійні характеристики, внаслідок чого втрачається головна функція покриттів – захист металу від корозії. ВОБ бактерії, хоча не приймають безпосередньої участі в процесах корозії, проте вони окислюють вуглеводні у вуглеводи, які є джерелом живлення для СВБ і продукування ними біогенного сірководню. Денітрифікувальні бактерії, відновлюючи нітрати до нітритів і далі до газоподібних продуктів: N_2 , N_2O , викликають руйнування цілісності захисного покриття (рис. 1).

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 сульфід, карбонати, гідрати оксидів заліза і численні колонії СВБ), пахнуть сірководнем, містять близько 40% двовалентного заліза і 5% сірки у вигляді сульфідів, ледь прилягають до поверхні металу, який під їхнім шаром зберігає блискучу поверхню [8].

На зовнішній поверхні труб, прокладених у вологих ґрунтах, анаеробні СВБ розвиваються тим активніше, чим більше в ґрунтах сульфатів і органічних речовин (торфу, мулу, гумусу, рослинних решток та ін.) [1]. Вони можуть рости в морській воді і розсолах з концентрацією натрій хлориду до 30% за температури від 0 до 100°C і тиску до 700 – 1000 кгс/см² [3, 10].

Біопшкодження стали, на жаль, неминучим супутником технічного прогресу, реакцією біосфери на діяльність людини, яка не потурбувалася завчасно про те, щоб її матеріали і виробниці вписалися в біосферні процеси безболісно для обидвох сторін. Для біопшкоджень взагалі немає перешкод і їм піддається практично все, що нас оточує [4]. Про це красномовно свідчать дані економічних втрат. В середньому втрати від корозії щорічно складають 10-15% річного бюджету середнього міста [3, 5]. Так, за даними американських експертів на 2001 р. щорічні втрати американської нафтогазової індустрії від корозії обладнання, і, в першу чергу трубопроводів, складала 13,4 млрд. доларів, з яких 2 млрд. відносяться за рахунок втрат від біологічної корозії, в Японії – до декількох мільярдів ієн, в Англії – біля 10 млн. фунтів стерлінгів [2-3].

Сьогодні не можна недооцінювати роль мікробіологічних процесів у руйнуванні підземних металевих конструкцій. Згідно з оцінкою закордонних дослідників-корозіоністів [3], понад 50% пошкоджень металевих споруд трубопроводів можна віднести на рахунок діяльності мікроорганізмів. Не зважаючи на вдосконалення методів захисту, в Англії довжина пошкоджених трубопроводів щорічно зростає на 3-4%, особливо в замулених ґрунтах, які сприяють розвиткові мікробіологічної корозії. У США біокорозія залізних труб, що розвивається внаслідок діяльності сульфатвідновлювальних бактерій, оцінена від 500 до 2000 млн. \$ на рік [2]. Дані тривалих спостережень за станом підземних споруд у Нью-Йорку показали, що активна корозія виникає, як правило, у ґрунтах, які погано аеруються і містять органічні речовини. У 81% випадків інтенсивна корозія супроводжувалася високою бактеріальною активністю сульфатвідновлювальних бактерій та підвищенням 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 [8].

Таким чином, корозію металу в підземному середовищі потрібно розглядати як біоелектрохімічний процес, в якому крім електрохімічної складової необхідно обов'язково враховувати біологічний фактор, тобто як біоелектрохімічний процес. Тому захист нафтогазопроводів та інших підземних споруд від корозії повинен проводитися не тільки з врахуванням результатів попереднього аналізу біокорозійної активності ґрунтів, в яких повинні будуватися і експлуатуватися підземні металокопункції, але й біостійкості покриттів. Там, де підвищена небезпека розвитку мікробіологічної корозії, рекомендується дотримуватися наступних заходів, а саме:

- при прокладанні трубопроводів уникати анаеробних умов для попередження розвитку біокорозії, зумовленої СВБ. На ділянках з підвищеною небезпекою СВБ ефективний захист забезпечують аерація, дренаж заболочених ґрунтів, засипання гравієм. У випадку небезпеки з боку тіонових бактерій, необхідно вживати всіх заходів, щоб не допустити інтенсивної аерації;

- використання лужних реагентів дозволяє запобігти росту СВБ, тому при прокладанні трубопроводів у потенційно небезпечних кислих ґрунтах доцільно проводити засипання ґрунту вапном або крейдою;

- використання біостійких захисних покриттів

Отже, проблема розроблення композицій ізоляційних покриттів для захисту підземних споруд, які б володіли підвищеними протикорозійними характеристиками та виявляли біостійкість до дії ґрунтових чи морських мікроорганізмів залишається актуальною. Комплексний підхід до процесів модифікації нафтобітумних покриттів має значні перспективи і дозволить підвищити їх надійність і тривалість експлуатації.

Оскільки основним метаболітом СВБ є сірководень – стимулятор як корозії, так і водневого окислення сталей, – завданню пригнічення життєдіяльності СВБ слід приділити особливу увагу.

У ході проведення комплексних досліджень з модифікації бітумно-полімерної мастики авторами були підібрані інгібітори корозії поліфункціональної дії, які стабілізували електрохімічну ситуацію та проявляли бактерицидні властивості, пригнічуючи ріст корозійно-небезпечних мікроорганізмів [11]. З участю досліджених біоцидів отримано інноваційні модифіковані мастики з підвищеними гідрофобними властивостями та біостійкістю до дії ВОБ та СВБ бактерій [12] і рекомендовано до використання в ході переізоляції трубопроводів в трасових умовах на тих ділянках, де найбільший ризик розвитку мікробіологічної корозії.

Впровадження інноваційних біостійких модифікованих мастик з підвищеною гідрофобністю на вітчизняному ринку в теперішній практиці ізолювання нафтогазопроводів дасть змогу підвищити надійність та скоротити фінансові й трудові затрати при експлуатації підземних металокопункцій.

Література

- 1 Стрижевский И.В. Некоторые аспекты борьбы с микробиологической коррозией нефтепромыслового оборудования и трубопроводов / И.В. Стрижевский. – М.: ВНИИОЭНГ, 1977 – 55 с.
- 2 Андреюк К.І. Мікробна корозія підземних споруд / К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева [та ін.]. – К.: Наукова думка, 2005. – 258 с.
- 3 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.
- 4 Ильичев В.Д. Экологические основы защиты от биоповреждений / В.Д. Ильичев, Б.В. Бочаров, М.В. Горленко. – М.: Наука, 1985. – 261 с.
- 5 Благник Р. Микробиологическая коррозия / Р. Благник, В. Занова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
- 6 Галушка А. Бактерії циклу сірки та їхня роль у природі / А. Галушка // Вісник Львів. Унту. Серія біологічна. – 2007. – №43. – С. 61-77.
- 7 Литвиненко С.Н. Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспорте и хранении / С.Н. Литвиненко. – М.: изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1970. – 51 с.
- 8 Андреюк К.І. Мікробна корозія підземних споруд / К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева [та ін.]. – К.: Наукова думка, 2005. – 258 с.
- 9 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.
- 10 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.
- 11 Крижанівський Є.І. Підвищення ефективності протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних нафтогазопроводів / Є. Крижанівський, М. Полутренко, Я. Федорович // Проблеми корозії та протикорозійного захисту металів: в 2-х томах. Спецвипуск журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів». – 2010. – №8. – С. 599-603.
- 12 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
24.09.12*

*Рекомендована до друку професором
Крижанівським Є.І.*