

622.692.4.076 (043)
П53

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

ПОЛУТРЕНКО МИРОСЛАВА СТЕПАНІВНА



УДК 579.222; 628.3; 665.75:691.58

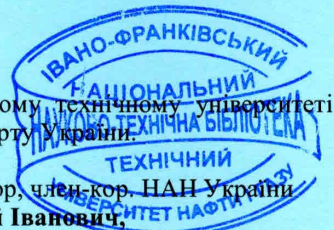
**НАУКОВІ ОСНОВИ РОЗРОБЛЕННЯ БІОСТІЙКИХ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ
ПОКРИТТІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ
ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПІДЗЕМНИХ НАФТОГАЗОПРОВІДІВ**

21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Івано-Франківськ – 2012



Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Наукові консультанти: доктор технічних наук, професор, член-кор. НАН України
КРИЖАНІВСЬКИЙ Євстахій Іванович,
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, ректор;

доктор біологічних наук, старший науковий співробітник
ПЛЯШЕНКО-НОВОХАТНИЙ Андрій Ігорович,
Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, завідувач кафедри екології.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
ШМАНДІЙ Володимир Михайлович,
Кременчуцький національний університет імені М. Остроградського Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, декан факультету природничих наук, завідувач кафедри екології;

доктор технічних наук, професор, член-кор. НАН України
ПОХМУРСЬКИЙ Василь Іванович,
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, заступник директора;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
ТАШИРЄВ Олександр Борисович,
Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного, завідувач відділом екстремофільних мікроорганізмів.

Захист дисертації відбудеться « 23 » травня 2013 р. об 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 20.052.05 у Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна.

Автореферат розісланий « 19 » квітня 2013 року.

Учений секретар

спеціалізованої ради Д 20.052.05

В.Р. Хомин



an2363

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сьогодні проблема підвищення рівня екологічної безпеки експлуатації підземних нафтогазопроводів на проблемних ділянках траси, де можливий ризик розвитку біокорозійних процесів з участю ґрунтових мікроорганізмів з метою попередження відмов, є однією з пріоритетних складових національної безпеки України.

Технічний стан і надійність експлуатації підземних нафтогазопроводів значною мірою залежить від системи протикорозійного захисту, визначальним елементом якої є ізоляційні покриття. У процесі тривалої експлуатації підземних нафтогазопроводів в окремих регіонах України формується екологічна небезпека, зумовлена руйнуванням трубопроводів з причин ґрунтової корозії. Непрогнозовані відмови в роботі трубопроводів призводять до значних економічних втрат і важких екологічних наслідків, що часто супроводжуються пожежами і вибухами, забрудненням водойм, ґрунту і повітряного басейну, впливаючи згубно на флору і фауну.

Пошкодження труб, крім корозійно-механічної природи, включають біологічну складову, що полягає в деструкції захисного ізоляційного покриття під дією асоціацій ґрунтових корозійнонебезпечних мікроорганізмів. В 77 % випадків корозія сталевих підземних споруд спричинена життєдіяльністю бактерій циклу сірки, серед яких сульфатвідновлювальні (СВВ) бактерії відіграють ключову роль. В результаті біокорозії, за рахунок високої хімічної активності мікроорганізмів, їх росту і розмноженню, руйнування металу починається раптово і може призвести до наскрізних перфорацій буквально за лічені місяці з виникненням екологічних катастроф. Причиною корозії є порушення однорідності (руйнування) ізоляційних покриттів.

Поряд з сучасними видами ізоляції (поліуретанової, поліепоксидної, тришарової поліетиленової), домінуючі позиції в нафтогазовому комплексі України зберегли «традиційні» мастикові та мастиково-стрічкові покриття на нафтобітумній основі, частка яких в газовому секторі економіки перевищує 94 % (94,6). При застосуванні сучасних мастикових і мастиково-стрічкових покриттів для ізолювання сталевих труб і магістральних трубопроводів нафтогазового комплексу України (ДК «Укртрансгаз», ПАТ «Укртранснафта» та ін.) не враховуються фактори мікробіологічної стійкості протикорозійних покриттів до тривалої дії мікроорганізмів в підземному середовищі. Вказана ситуація призводить до ризику виникнення екологічно-небезпечних ситуацій внаслідок суттєвого погіршення техніко-експлуатаційних параметрів нафтобітумних мастик і систем мастико-стрічкової ізоляції, спричиняючи корозійні руйнування з витокom транспортованих продуктів і забруднення навколишнього середовища.

З огляду на це, проблема вдосконалення бітумно-полімерних мастик з метою надання їм якісно нових властивостей, зокрема біостійкості, що дозволить їх використання в ґрунтах різної корозійної активності є актуальною як в науковому, так і прикладному аспектах. На сьогодні найдієвішим методом підвищення мікробіологічної стійкості захисних ізоляційних покриттів є введення до їх складу

інгібіторів корозії (біоцидів), які не тільки гальмують електрохімічну корозію, але й пригнічують життєдіяльність ґрунтових корозійнонебезпечних мікроорганізмів.

На основі досліджень видатних українських та зарубіжних вчених, як Андреюк К.І., Козлова І.П., Піляшенко-Новохатний А.І., Коптева Ж.П., Антоновська Н.С., Пуриш Л.М., Середницький Я.А., Стрижевський І.В., Соколова Г.А., Заварзин Г.А., Белоглазов С.М, Hamilton W.A., Iverson W.P. та ін., визнано провідну роль мікробіологічної корозії в процесах підземного руйнування металів.

Ефективність протикорозійного захисту підземних нафтогазопроводів в умовах експлуатації значною мірою залежить від біостійкості ізоляційних покриттів, до якої долучається комплекс фізико-механічних і протикорозійних властивостей, які необхідно враховувати.

Тому, розроблення інноваційних біостійких протикорозійних покриттів на бітумно-полімерній основі, з підвищеними гідрофобними і фізико-механічними показниками, та впровадження їх в практику переізоляції діючих трубопроводів сприятимуть підвищенню рівня екологічної безпеки об'єктів нафтогазового комплексу та зменшенню техногенного навантаження на довкілля.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відповідності до Національної програми «Нафта і газ України до 2010 року» та Угоди про співробітництво між Відкритим міжнародним університетом розвитку людини «Україна» та Івано-Франківським національним технічним університетом нафти і газу № 1С/2012 від 16.02.2012р. Науково-методологічні основи розроблення інноваційних протикорозійних покриттів досліджені у госпдоговірних роботах, а саме: № 12/03 «Розробка та впровадження високоєфективних науковомістких технологій та технічних засобів для оптимального функціонування газотранспортної системи ДК «Укртрансгаз», розділ I «Дослідження корозійних процесів та розробка рекомендацій по відновленню кородованої поверхні» (2003-2006 р.р., ДРН 0103U001613), № 84/08 «Визначення корозійної активності ґрунтів в зоні прокладання магістральних газопроводів «Пасічна-Долина» і «Пасічна-Тисмениця» (II нитки)» (2008-2009 р.р., ДРН 0108U003021), № 18/09 «Визначення корозійної активності ґрунтів в зоні прокладання газопроводу «Роздільна-Ізмаїл» та адаптація протикорозійного модифікованого покриття для його захисту» (2009-2010 р.р., ДРН 0109U003994, в яких здобувач була виконавцем), а також науково-дослідних роботах кафедри хімії Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу.

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є вирішення актуальної науково-прикладної проблеми забезпечення екологічної безпеки експлуатації підземних нафтогазопроводів на проблемних ділянках траси, де найбільший ризик розвитку мікробіологічної корозії, на основі біостійких протикорозійних покриттів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувалися наступні завдання:

- аналіз відмов підземних нафтогазопроводів з врахуванням біологічного фактора та їх вплив на довкілля;
- наукове обґрунтування вибору інгібіторів корозії (біоцидів) для одержання біостійких інноваційних бітумно-полімерних мастик;

- встановлення закономірностей впливу природи інгібітора та складу електроліта на гідрофобність базової та модифікованих мастик;
- проведення комплексних досліджень по визначенню корозійної активності ґрунтів на окремих ділянках магістральних газопроводів;
- проведення мікробіологічних досліджень по впливу нітрогеновмісних інгібіторів корозії на ріст і ферментну активність бактерій циклу сірки та встановлення механізму блокування гідрогеназної реакції корозійноактивних СВБ бактерій;
- встановлення закономірностей зміни ефективності промислових інгібіторів та похідних діоксодекагідроакридину на швидкість мікробної корозії сталі під дією СВБ, тіонових бактерій (ТБ) і корозійноактивної асоціації мікроорганізмів та вивчення біорезистентності нітрогеновмісних інгібіторів;
- проведення дослідно-промислових випробувань розроблених біостійких проотикорозійних покриттів на магістральних газопроводах, прокладених в ґрунтах різної корозійної активності; обґрунтування інноваційного рішення зняття локалізовано незруйнованої ізоляції та пошкодженого праймера за екобіотехнологією.

Об’єкт дослідження: процес взаємодії ізоляційних покриттів підземних трубопроводів з корозійноактивною асоціацією ґрунтових мікроорганізмів, що призводить до формування екологічної небезпеки.

Предмет дослідження: системи підземних нафтогазопроводів, що перебувають під впливом збудників мікробної корозії.

Методи дослідження: При виконанні роботи, крім класичних фізико-механічних методів дослідження властивостей бітумно-полімерних мастик, детермінованих діючими ДСТУ, використовували мікробіологічні методи ідентифікації ґрунтових бактерій. Були використані різні підходи стаціонарної кінетики. Обробку та візуалізацію експериментальних даних виконували за допомогою пакетів прикладних програм Microsoft Excel та Statistica 7.0.

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті проведених комплексних досліджень:

- вперше для підвищення рівня екологічної безпеки експлуатації підземних нафтогазопроводів на проблемних ділянках траси, де найбільший ризик розвитку мікробіологічної корозії, науково обґрунтовано вибір поліфункціональних інгібіторів корозії (біоцидів) для розроблення біостійких протикорозійних покриттів;
- вперше для покращення діелектричних властивостей ізоляційних покриттів, використання яких в болотних, замулених ґрунтах забезпечуватиме екологічну безпеку їх експлуатації, встановлено закономірності впливу природи інгібітора та складу електроліта на водонасичення базової та модифікованих мастик;
- вперше встановлено біорезистентність нітрогеновмісних інгібіторів корозії відносно впливу на них бактерій циклу сірки та механізм блокування гідрогеназної реакції СВБ, які призводять до сповільнення деградації ізоляційного покриття, що сприятиме підвищенню рівня екологічної безпеки підземних нафтогазопроводів;

- вперше встановлено закономірності зміни ефективності промислових інгібіторів та похідних діоксодекагідроакридину на швидкість мікробної корозії сталі під дією СВБ, ТБ бактерій та корозійноактивної асоціації мікроорганізмів, які можуть використовуватися для моделювання поліфункціональних інгібуючих систем, що дасть змогу забезпечити неможливість мікробної колонізації поверхні підземних нафтогазопроводів та підвищить рівень екологічної безпеки впродовж тривалого часу їх експлуатації;

- набуло подальшого розвитку дослідження фізіолого-біохімічних властивостей мікроорганізмів різних екологічних груп, що виділені з пошкоджених праймерів і бітумного покриття магістральних газопроводів, прокладених в ґрунтах різної корозійної активності. Одержані результати складають основу для розроблення сучасної екобіотехнології захисту від мікробної корозії, впровадження якої підвищить одночасно продуктивність та якість ремонтних операцій, що призведе до зменшення відмов та забезпечить екологічну безпеку трубопровідних систем України.

Практична цінність роботи. На Дашавському заводі композиційних матеріалів, яке спеціалізується на виготовленні ізоляційних мастик, налагоджено випуск високоефективних інноваційних модифікованих бітумно-полімерних мастик з використанням інгібіторів корозії (біоцидів) за композиціями, розробленими здобувачем, що дозволило підвищити гідрофобні властивості мастик та їх біологічну стійкість (патенти України на винаходи № 82775, 84769, 89709), покриття на основі яких успішно пройшли випробування в умовах УМГ «Прикарпаттрансгаз». На бітумно-полімерні мастики ізоляційні модифіковані розроблено технічні умови ТУ 26.8-02070855-001-2010. Покриття на основі зазначених мастик володіють покращеними властивостями захисту нафтогазопроводів від корозії, довговічністю та біостійкістю.

При безпосередній участі дисертанта, починаючи від розроблення дозвільних документів на лабораторію та забезпечення необхідним обладнанням і реактивами, в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу створено науково-дослідну лабораторію мікробіологічної стійкості захисних ізоляційних покриттів (свідоцтво про атестацію № ІФ 563 видане 03.03.2012 р.), що дає змогу досліджувати біостійкість різного роду захисних ізоляційних матеріалів.

Модифіковані бітумно-полімерні мастики успішно пройшли випробування в лабораторії сертифікаційних випробувань Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України та Інституті мікробіології та вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України, а також сертифіковані в Системі сертифікації УкрСЕПРО.

Запропоновано інноваційне рішення зняття локалізовано незруйнованої ізоляції та пошкодженого праймера з участю бактерій-деструкторів за екобіотехнологією (патент № 18222/3А/12), що дозволить підвищити ефективність ремонтно-відновних робіт.

Розширення обсягів промислового випуску біостійких модифікованих бітумно-полімерних мастик і практичного використання їх в нафтогазовому комплексі підвищить не тільки надійність експлуатації підземних магістральних

нафтогазопроводів, але й на 5-10 років збільшить міжремонтний період їх експлуатації. В межах галузі це суттєво скоротить трудові та фінансові витрати на підтримання надійної та ефективної експлуатації підземних нафтогазопроводів і підвищить рівень екологічної безпеки роботи трубопровідних систем України.

Результати роботи впроваджені здобувачем у навчальний процес на кафедрі спорудження та ремонту нафтогазопроводів ІФНТУНГ при викладанні професійно-орієнтованих дисциплін для освітньо-кваліфікаційного рівня бакалавр напряму «Нафтогазова справа», спеціаліст та магістр спеціальності «Газонафтопроводи та газонафтошховища», а також при використанні їх у науково-дослідній роботі при виконанні дипломних проєктів та магістерських робіт.

Особистий внесок здобувача полягає у формуванні ідеї, мети і завдань досліджень, розробленні науково-методологічних основ біостійких протикорозійних покриттів з участю поліфункціональних інгібіторів корозії. Наукові, методичні та практичні висновки і положення, винесені на захист, є авторськими.

Дисертація є самостійною науковою працею, яка містить отримані автором результати щодо постановки та вирішення, на прикладі бітумно-полімерної ізоляції, важливої науково-прикладної проблеми підвищення рівня екологічної безпеки експлуатації підземних нафтогазопроводів на проблемних ділянках траси. Автору належать особисто розроблені методологічні підходи, ним сформульовано наукові положення і висновки. З наукових результатів, опублікованих у співавторстві, здобувачем використано лише ті, на які розповсюджуються права його інтелектуальної власності.

Апробація результатів дисертації полягає у їхньому оприлюдненні, обговоренні та схваленні на Міжнародній науково-технічній конференції «Ресурсозберігаючі технології в нафтогазовій енергетиці» (м. Івано-Франківськ, 2007 р.); X Міжнародній конференції – виставці «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів» - Корозія-2010 (м. Львів, 8-11 червня 2010 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Нафтогазова енергетика – 2011» (м. Івано-Франківськ, 10-14 жовтня 2011 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми і перспективи транспортування нафти і газу-2012» (м. Івано-Франківськ, 15-18 травня 2012 р.); XI Міжнародній конференції-виставці «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів» – Корозія-2012 (м. Львів, 4-6 червня 2012 р.); Міжнародному науково-практичному форумі «Наука і бізнес – основи розвитку економіки» (м. Дніпропетровськ, 11-12 жовтня 2012 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 29 робіт, з них: 1 колективна монографія, 19 наукових статей у фахових журналах, 4 патенти на винахід, 5 тез міжнародних науково-технічних конференцій. Одноосібно опубліковано 9 наукових праць.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, чотирнадцяти додатків. Загальний обсяг роботи становить 314 сторінок друкованого тексту, основного тексту 250 сторінок, в тому числі 55 рисунків, з них 12 схем, 2 діаграми, 42

таблиці, 3 ілюстрації. Список використаних джерел у кількості 274 найменувань на 29 сторінках. Додатки розміщені на 34 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету і завдання роботи, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості щодо апробації роботи, її структури та обсягу публікацій.

У першому розділі наведено результати аналітичного огляду науково-технічної літератури та інших джерел інформації стосовно екологічних проблем газотранспортної системи (ГТС), протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних металоконструкцій з метою забезпечення екологічної безпеки ГТС, розкрито роль біологічного фактора в корозійних процесах та методи захисту підземних нафтогазопроводів від біокорозії.

У ГТС України, через значну зношеність (більше 40% газопроводів експлуатуються понад 30 років), гостро постає проблема відмов в роботі трубопроводів. Понад 90% відмов об'єктів ГТС відбувається на магістральних газопроводах (МГ), причому від 15 до 35% цих відмов відбувається через корозію металу. Аварії та відмови на лінійній частині МГ призводять до значних втрат газу, витрат, пов'язаних з проведенням ліквідаційних і ремонтно-відновних робіт та недопоставок газу. Середньорічні втрати газу при аваріях становлять 240,1млн.м³. Сумарний річний час простою газопроводів у ході ліквідації аварій становить 3554 години.

Як показує вітчизняний і зарубіжний досвід, найбільше забруднюють довкілля відмови нафтопроводів з причин корозії, оскільки нафта, як суміш вуглеводнів, шкідливо впливає на ґрунтово-рослинний шар, гідросферу та атмосферу. Як показують статистичні дані, найбільша кількість аварій спостерігається на нафтопроводах, які експлуатуються більше 20 років і досягає близько 80% загальної аварійності.

Станом екологічної безпеки активно займаються такі українські вчені, як Адаменко О.М., Шмандій В.М., Бойко А.М., Пляцук Л.Д., Семчук Я.М., Рудько Г.І., Шкіца Л.Є., Говдяк Р.М. та інші, а також зарубіжні – Ліштван І.І. (Білорусь), Баранов Д.А., Каталимов А.В., Гудков С.Ф. (Росія), Singer P., Miles A. (США) та ін.

Важливу роль в розвитку корозійних процесів відіграє біологічний фактор. З діяльністю бактерій циклу сірки пов'язано близько 80% всіх корозійних руйнувань трубопроводного транспорту. Швидкий вихід з ладу нафтогазопроводів зумовлений діяльністю СВБ, що підвищують агресивність ґрунту та ґрунтових вод внаслідок продукування H₂S. Деякі види тіонових бактерій виробляють сульфатну кислоту, знижуючи рН ґрунту до ~0,5.

На сьогодні встановлено, що основним фактором біопшкоджень в умовах підземного середовища є асоціації бактерій ДНБ, ВОБ, СВБ (домінуючу роль серед яких відіграють СВБ бактерії), в результаті діяльності яких відбуваються зміни фізико-механічних властивостей захисних матеріалів, зменшується їх міцність,

еластичність, адгезійні характеристики, внаслідок чого втрачається головна функція покриттів – захист металу від корозії (рис. 1).



а)



б)

Рис. 1. Наслідки біопшкоджень:

а) відшарування ізоляційного покриття; б) пошкодження металу труби

В основному, стимулювання корозійних процесів пов'язано не стільки з безпосередньою участю бактерій в електрохімічних реакціях корозії, скільки з впливом продуктів життєдіяльності цих бактерій – сірководню і далі сульфиду заліза на кінетику електродних процесів корозії. Тому, боротьба з СВБ означає, по суті, боротьбу з сірководневою корозією, яка проявляється в специфічних умовах.

З огляду на це, успіх боротьби з сірководневою корозією в присутності СВБ залежить в більшості випадків від знання умов формування біоценозу, особливостей життєдіяльності СВБ та інших факторів. Тому актуальність вивчення мікробіологічної корозії і розроблення ефективних заходів боротьби з нею не викликає жодного сумніву. Найдієвішим способом захисту від мікробіологічного забруднення ізоляційних покриттів є включення до їх складу інгібіторів корозії (біоцидів), які б одночасно виявляли біоцидну дію щодо корозійноактивних мікроорганізмів та гальмували електрохімічну корозію металу.

Таким чином, на основі теоретичних досліджень сучасного стану мікробіологічного та протикорозійного захисту підземних нафтогазопроводів і номенклатури біоцидів, яка постійно оновлюється, автором запропоновано органічні нітрогеновмісні інгібітори корозії, які гальмують процес електрохімічної корозії та пригнічують життєдіяльність ґрунтових мікроорганізмів і добре поєднуються з бітумною основою. Використання інноваційних біостійких протикорозійних покриттів для переізоляції трубопроводів, прокладених в ґрунтах, де найбільший ризик розвитку біокорозійних процесів, запобігатиме виникненню екологічнонебезпечних ситуацій.

В **другому розділі** описані методики проведення експериментальних досліджень з аналізу рівня екологічної безпеки на основі визначення технічних показників ізоляційних покриттів. Якість ізоляційного покриття оцінювали за такими характеристиками, як водонасичення, стійкість до відшарування в умовах катодної поляризації, біостійкість до ґрунтових корозійноактивних мікроорганізмів.

Водонасичення базової і модифікованих мастик проводили за методикою згідно ГОСТу 9812-74.

Відбір проб ґрунту для мікробіологічних та хімічних досліджень проводили згідно вимогам ДСТУ 3291-95.

Актуальну кислотність проб ґрунту визначали у водних витяжках за величиною рН.

Визначення корозійної активності ґрунтів методом електролізу ґрунтувалося на визначенні втрати маси металу, який знаходився певний час під дією постійного електричного струму в досліджуваному ґрунті.

Температуру розм'якшення мастики за методом кільця і кульки визначали згідно ГОСТу 11505-73.

Визначення розтягу мастики згідно ГОСТу 11505-75 ґрунтувалося на визначенні максимальної довжини, на яку може розтягнутися без розриву бітум, залитий в спеціальну форму, що розсувається з постійною швидкістю при заданій температурі.

Визначення глибини проникнення голки згідно ГОСТу 11501-78 полягало у вимірюванні глибини, на яку проникає стандартна голка пенетрометра в досліджуваний зразок бітуму при заданому навантаженні, температурі і виражається в одиницях, що відповідають десятим часткам міліметра (0,1 мм).

Визначення радіусу відшарування ізоляційного покриття при катодній поляризації проводили за електричною схемою, запропонованою здобувачем, для випробувань шести зразків у вигляді карти (сегмента) з використанням інертного аноду.

Кількісний та якісний склад мікробних сукупностей визначали методом десятикратних граничних розведень. Чисельність СВБ бактерій визначали на середовищі Постгейта «В», ДНБ – середовищі Гільтая, ВОБ – середовищі Таусона, ЗВБ – середовищі Каліненка, *Desulfotomaculum sp.* – середовищі Постгейта С, бактерії *Thiobacillus sp.* культивували у середовищі Траутвейна.

Визначення бактерицидної активності інгібіторів корозії згідно ДСТУ 3999-2000 базувалося на здатності інгібітора корозії дифундувати в агаризоване середовище, засіяне культурами бактерій і пригнічувати їх ріст.

Визначення мікробіологічної активності ґрунту за виділенням CO_2 за методом Галстяна ґрунтувалося на встановленні кількості виділеного вуглекислого газу в атмосфері ізольованого зразка за певний відрізок часу.

Метаболічну активність виділених мікробних сукупностей визначали за допомогою газорідинної хроматографії на хроматографі ЛХМ-8МД з детектором по теплопровідності. Концентрацію водню визначали на хроматографічній колонці, заповненій молекулярними ситами 5А, довжиною 1,5 м, діаметром 4 мм., Швидкість газу-носія (аргону) складала 20 мл/хвилину.

Розрахунок кінетичних констант проводили графічним методом Лайнуівера - Берк із застосуванням системи подвійних зворотних координат.

Корозійні дослідження. Швидкість корозії металу визначали гравіметричним методом.

Таким чином, в дисертаційній роботі набули подальшого розвитку методологічні основи оцінки якості розроблених біостійких ізоляційних покриттів.

У **третьому розділі** на основі наукового обґрунтування вибору інгібіторів корозії(біоцидів) для модифікації праймерів та мастик, висвітленого в першому розділі, наведено результати експериментальних досліджень ізоляційних і протикорозійних характеристик модифікованих бітумно-полімерних покриттів. Базовою мастикою (А) служила бітумно-полімерна ізоляційна мастика марки МБПІ-Д-1 Дашавського заводу композиційних матеріалів. З метою підвищення адгезійних характеристик, які визначають захисну здатність ізоляційних покриттів, автором розроблені рецептури модифікованих праймерів (МП) і мастик інгібіторами корозії, якими служили органічні речовини різних класів: діаміни, четвертинні амонійні солі, солі нафтових кислот, етаноламін, ненасичені жирні кислоти). Експериментально встановлено, що модифіковані праймери «МП2», «МП3» і «МП6», порівняно з базовим праймером «П», володіли вищою адгезією мастики до заґрунтованого металу на 46,0%, 36,0% і 16,0% відповідно, що пов'язано зі зміною структури мастики (рис. 2).

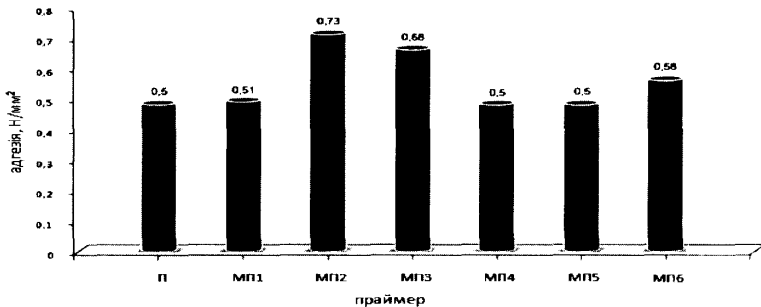


Рис. 2. Залежність адгезії мастики МБПІ-Д-1 (А) до заґрунтованого металу від складу праймера

Автором приготовлено вісімнадцять композицій модифікованих мастик з участю інгібіторів «Інг.1», «Інг.2», «Інг.3», «Інг.4», «Інг.5» та «Інг.6» в широкому діапазоні зміни концентрацій від 0,03 до 5,0 % мас. та вивчено їх характеристики. Експериментально встановлено, що з ростом концентрації інгібіторів в складі модифікованих мастик зменшувалася температура розм'якшення, що небажано, оскільки мастика стає рідкою і налив її на трубу не забезпечує необхідної товщини покриття згідно ДСТУ 4219-2003. Для інгібітора «Інг.3» при зміні концентрації в діапазоні 0,03-0,2 % мас. відмічено наростання розтягу модифікованої мастики з 7,1 до 11,0 мм, що вказує на підвищення пластичних властивостей. На основі одержаних даних вибрано оптимальну концентрацію інгібіторів для модифікації мастик, яка складала 0,1% мас. З участю праймерів «МП2», «МП3» і «МП6», які показали найкращі результати адгезії мастики до заґрунтованого металу, розроблено двадцять шість рецептур нових композицій бітумно-полімерних ізоляційних покриттів і вивчено їх характеристики. При цьому були розроблені рецептури

композицій як з однаковим інгібітором у складі праймера і мастики, так і різною їх комбінацією. На рис. 3 наведено залежності адгезії мастики до заґрунтованого металу і адгезії стрічки до мастики в залежності від складу ізоляційного покриття при концентрації інгібіторів як в складі праймера, так і в складі мастики оптимальної концентрації – 0,1 % мас.

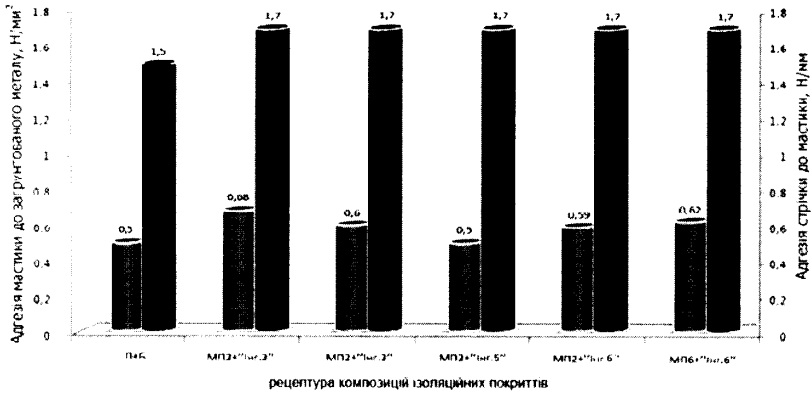


Рис. 3. Залежність адгезії мастики до заґрунтованого металу (■) і адгезії стрічки до мастики (■) від рецептури композицій ізоляційних покриттів

Дисертантом встановлено, що адгезія стрічки до мастики, а також міцність на удар не залежать від природи інгібітора в рецептурі композицій ізоляційного покриття. Водночас, адгезія мастики до заґрунтованого металу була вищою, порівняно з базовою композицією, для рецептур МП3+«Інг.3» і МП6+«Інг.6» на 36,0 % і 24,0 % відповідно.

Таким чином, введення інгібіторів «Інг.3» і «Інг.6» як до складу праймера, так і до складу мастики, дає змогу отримувати ізоляційні покриття з вищими адгезійними показниками, покращуючи їх якість; використання яких для переізоляції трубопроводів забезпечить підвищення рівня екологічної безпеки експлуатації за рахунок зменшення відмов трубопроводів.

Одним із показників ефективності використання ізоляційних матеріалів на бітумно-полімерній основі є водонасичення, оскільки визначає їх гідрофобність, діелектричні властивості ізоляційних покриттів та, в кінцевому результаті, техніко-експлуатаційні параметри і довговічність їх експлуатації. Модельною мастикою була вибрана базова мастика, модифікована «Інг.6», діапазон зміни концентрацій якого був досить широким від 0,05 % до 2,0 % мас. Експериментально встановлено, що найбільш водостійкою мастикою виявилася мастика з концентрацією «Інг.6» 0,1 % мас. Було проведено три серії дослідів з вивчення водонасичення базової та модифікованих мастик інгібіторами «Інг.3» й «Інг.6» в дистильованій та морській воді. (рис. 4, 5).

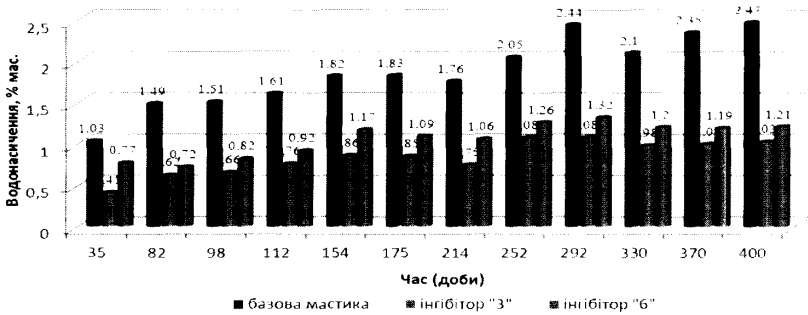


Рис. 4. Вплив природи інгібітора на водонасичення бітумно-полімерних мастик в дистильованій воді

Дисертантом експериментально встановлено вплив природи інгібітора на гідрофобність мастик в дистильованій воді. Модифікація базової мастики інгібіторами «Інг.3» та «Інг.6» сприяє зниженню втрат маси мастик при контакті з водою майже вдвічі. При цьому інгібітор, сорбуючись на поверхні бітумно-полімерної основи, утворює нову структуру з підвищеною гідрофобністю. Одержані результати мають важливе практичне значення, оскільки вони допоможуть цілеспрямовано проводити підбір модифікованих мастик при експлуатації в перезволожених ґрунтах. Водонасичення мастик базової і модифікованих в морській воді (рис. 5) є значно нижчим, ніж в дистильованій воді. Так, за однаковий проміжок часу (292 доби) водонасичення базової мастики майже в 4 рази нижче в морській воді, порівняно з дистильованою водою (рис. 4).

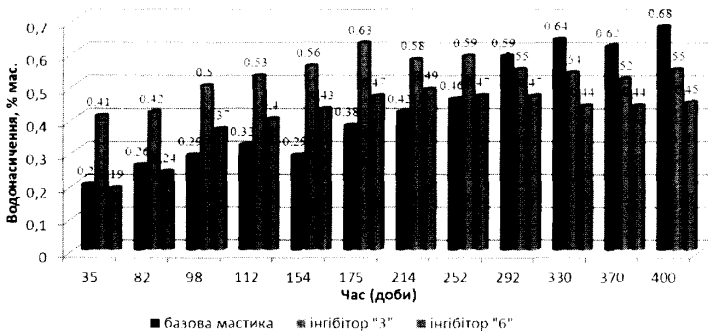


Рис. 5. Вплив природи інгібітора на гідрофобність мастик в морській воді

Той факт, що водонасичення всіх зразків мастик в морській воді є значно нижчим за водонасичення в дистильованій воді, пов'язаний з впливом йонної сили електроліту на водостійкість мастик. Одержані результати є важливими з практичної

точки зору, оскільки це відкриває ще одну грань для використання модифікованих бітумно-полімерних мастик як в морській воді, так і в сильномінералізованих ґрунтах, вміст солей в яких перевищує 4%.

Для зміцнення адгезійного зв'язку ізоляційного покриття з металом трубопроводу необхідна якісна підготовка поверхні металу, якої досягають піскоструменевою чи дробоструменевою обробкою, шліфуванням очисними інструментами, тощо. Піскоструменева обробка поверхні газопроводу є найпоширенішим методом очистки труб перед нанесенням бітумно-полімерного покриття в ДК «Укртрансгаз». Однак, використання даного методу згідно технології його проведення в окремих дочірніх підприємствах «Укртрансгаз», здійснюється на режимах, які не забезпечують необхідної якості очистки поверхні, оскільки не викликають глибоких змін в поверхневому шарі металу.

Проведені нами експериментальні дослідження зі зміцнення поверхні трубопроводу перевірено на зразках, вирізаних із труб магістральних газопроводів зі сталі 10Г2ФБ. Очищені і знежирені зразки піддавали піскоструменевій обробці на спеціальному комплексі термоабразивного очищення КТО-1 в Долинському ЛВУМГ. Обробку поверхні здійснювали в п'яти часових режимах: 10; 30; 60; 120; 180 с. Залишкові напруження на поверхні зразків, після проведеної обробки в різних режимах, визначали за методикою, розробленою у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка. Режими зміцнення оптимізували за розподілом залишкових напружень у поверхневих шарах зразків. Розподіл залишкових напружень встановлювали в залежності від параметрів і режимів піскоструменевої обробки. При виборі вказаних параметрів керувалися необхідністю формування максимальних залишкових напружень стискання в поверхневих шарах труби. Під час піскоструменевої очистки поверхні металу утворювалась ювенільна поверхня. Дослідження, проведені на нових трубах показали, що стабільність розподілу залишкових напружень в приповерхневих шарах досягається при оптимальній тривалості режиму обробки, яка становить 30с (патент №84769).

На підготовлені зразки наносили праймер, модифікований інгібітором «В». Після повного висихання праймера на заґрунтовану поверхню зразків суцільним шаром товщиною $3 \pm 0,5$ мм наносилася модифікована мастика такого складу, (мас. %): бітумно-полімерна мастика - 99,95; інгібітор корозії-біоцид «Г»- 0,05.

В табл. 1 наведено порівняльні результати випробування модифікованого бітумно-полімерного покриття, нанесеного на зразки із магістральних трубопроводів зі сталі 10Г2ФБ у залежності від виду обробки їх поверхонь.

Таблиця 1

Результати випробувань зразків магістральних трубопроводів зі сталі 10Г2ФБ

Вид поверхневої обробки зразків	Адгезія мастики до заґрунтованого металу, Н/мм ²
Необроблена	0,69
Оброблена металічними щітками	0,72
Піскоструменева обробка	0,76

Одержані дані свідчать, що в результаті піскоструменевої обробки поверхні трубопроводу адгезія мастики до заґрунтованого металу зростає більше ніж на 10 %. При цьому, адгезія стрічки до мастики не залежала від поверхневої обробки металу і залишалась на рівні 1,7 Н/мм. Якщо врахувати і той факт, що піскоструменева обробка забезпечує очистку поверхні від продуктів корозії (іржі) та створює корисні радіально направлені напруження стиску в поверхневому шарі, то якісно підготувати поверхню трубопроводу перед нанесенням ізоляційного покриття без її проведення неможливо. Для надійної та безпечної експлуатації підземних трубопроводів, крім якісного захисного ізоляційного покриття, необхідно враховувати корозійну активність ґрунтів, в яких вони прокладені. Автором проаналізовано проби ґрунту в зоні прокладання МГ «Пасічна-Долина», «Пасічна-Тисмениця» і «Роздільна-Ізмаїл». Проведено комплекс досліджень по визначенню кислотності ґрунтів, наявності сульфат-йонів, втрати маси металу гравіметричним методом. На рис. 6 та 7 (а-б) приведені залежності втрати маси металу (ΔG , г/24год) від довжини досліджуваних ділянок траси магістральних трубопроводів.

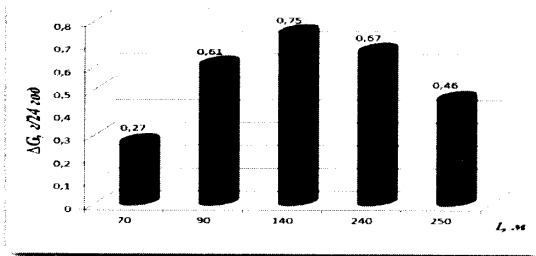


Рис. 6. Залежність втрати маси металу (ΔG , г/24год) від довжини досліджуваної ділянки траси МГ «Пасічна-Долина»

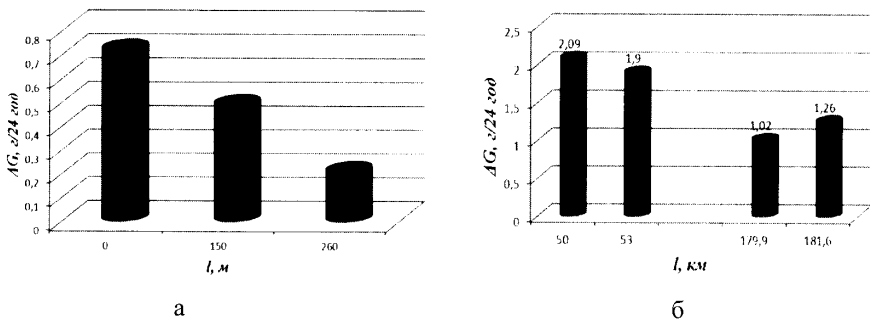


Рис. 7. Залежність втрати маси металу (ΔG , г/24год) від довжини траси МГ: а) «Пасічна –Тисмениця»; б) «Роздільна-Ізмаїл»

Співставлення експериментальних даних з даними питомого опору ґрунтів дозволило стверджувати, що на досліджуваній ділянці траси прокладання МГ

«Пасічна – Долина» ґрунти з нормальним ступенем корозійної активності; на ділянці довжиною 150 м ґрунти містять сульфати металів, що зумовлює ризик розвитку мікробіологічної корозії з участю СВБ. На трасі МГ «Пасічна – Тисмениця» виявлено ділянки з нормальним та низьким ступенем корозійної активності (рис. 7а).

Комплекс досліджень по аналізу проб ґрунту на досліджуваній ділянці МГ «Роздільна-Ізмаїл» показав, що трубопровід прокладений в неоднорідному ґрунті за корозійною активністю (рис. 7б).

Таким чином, отримані автором кількісні дані по корозійній активності ґрунту на досліджуваних ділянках прокладання магістральних трубопроводів дозволять корегувати рецептури ізоляційних покриттів, в залежності від корозійної активності ґрунту, забезпечуючи екологічну безпеку експлуатованих об'єктів за рахунок зменшення відмов трубопроводів внаслідок біокорозії та можуть бути використані при доповненні карт корозійної активності ґрунтів України.

Оскільки якість ізоляційного покриття залежить від його біостійкості до ґрунтових мікроорганізмів, дисертантом проведені лабораторні випробування біостійкості зразків бітумно-полімерних мастик, модифікованих інгібіторами корозії «Г» і «Ж», в Інституті мікробіології та вірусології НАН України згідно ДСТУ 3999-2000. Сутність методу полягала в кількісному визначенні інтенсивності росту бактерій у присутності покриття як єдиного джерела вуглецю. Зразки модифікованих мастик, занурені у відповідні поживні середовища, попередньо стерилізували етанолом і УФ-променями та інокулювали культурами ВОБ і СВБ бактерій у кількості 10^6 клітин/см³ середовища. Зразки витримували в термостаті при температурі $28 \pm 2^{\circ}\text{C}$ протягом 90 діб. По закінченні часу експерименту, зразки переносили у 30 мл фізіологічного розчину і знімали біоплівку бактерій з поверхні зразків за допомогою ультразвуку на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т (частотою 22кГц) протягом 30 с (два рази з інтервалом 2 хв). Для визначення кількості бактерій в біоплівці проводили висів суспензії на середовище Таусона і Постгейта «В». Крім того, висівали культуральну рідину після вилучення з середовища досліджуваних зразків.

Отримані результати показали, що бітумно-полімерні ізоляційні мастики, модифіковані інгібіторами корозії «Г» і «Ж» є біостійкими до дії ВОБ та СВБ бактерій. Визначено якісний і кількісний склад бактерій, виділених з пошкоджених бітумних покриттів, відібраних з поверхні МГ «Пасічна – Долина».

Кількість бактерій (клітин/см³) визначали методом десятикратних граничних розведень згідно ДСТУ 3999-2000, результати яких представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Якісний та кількісний склад бактерій, виділених з пошкоджених зразків бітумного покриття

№ зразків	Місце відбору	ДНБ	ВОБ	ЗВБ	СВБ
1	Річка Турянка	10^4	10^4	10^6	10^{2-3}
2	Границя лісу	10^4	10^2	10^5	10^{2-3}
3	Кут повороту	10^2	10^3	10^6	10^{2-3}
4	Болотна ділянка	10^4	10^1	10^7	10^4

Одним із важливих технічних показників, який характеризує якість сформованого ізоляційного покриття, є радіус відшарування покриття під дією катодної поляризації. Експериментальні дослідження по відшаруванню базової та модифікованих бітумно-полімерних мастик до заґрунтованого металу в умовах катодної поляризації проводили на установці, запропонованій автором (рис. 8).

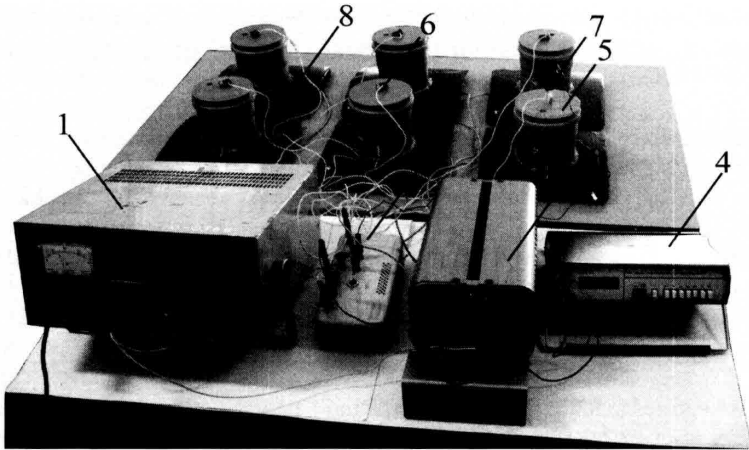


Рис. 8. Схема установки дослідження відшарування бітумної ізоляції:

- 1- джерело живлення постійного струму; 2 – магазин опорів; 3 – реостат; 4 - прилад комбінований цифровий; 5 – поліетиленова труба (камера); 6 – інертний анод; 7 – допоміжний електрод; 8 – досліджуваний зразок

Для дослідження було підготовлено 18 зразків, розміром 200x200 мм, вирізаних із труби магістрального газопроводу. Поверхню дев'яти зразків обробляли металевими щітками, а поверхню решти зразків обробляли піскоструменевим способом в оптимальному режимі. Після цього, на підготовлені поверхні зразків наносили три види бітумно-полімерних покриттів, використовуючи базову мастику МБП-Д-1 (шість зразків) та модифіковані бітумно-полімерні мастики МБПМ1-Д (інгібітор «Г», шість зразків) та МБПМ2-Д (інгібітор «Ж», шість зразків). По закінченні випробувань зразок з покриттям демонтували, промивали водою і витирали. Ділянку покриття, що відшарувалося, розділяли на шість сегментів, для кожного з яких вимірювали радіус відшарування.

Радіус катодного відшарування вимірювали як радіус, що бере початок від краю попередньо створеного штучного дефекту до краю, де покриття легко відстає від металевої поверхні.

Середній радіус відшарування обчислювали як середнє арифметичне значень, одержаних для шести сегментів, для трьох зразків кожної марки мастики. Результати проведених досліджень приведені в табл. 3.

Результати визначення радіуса відшарування покриттів за катодної поляризації

Марка мастики	Вид поверхневої обробки зразків	Радіус відшарування, мм
Базова (МБПД)	Металевими щітками	$10 \pm 0,40$
МБПМ1-Д	Металевими щітками	$9 \pm 0,25$
МБПМ2-Д	Металевими щітками	$8 \pm 0,30$
Базова (МБПД)	Піскоструменева обробка	$9 \pm 0,25$
МБПМ1-Д	Піскоструменева обробка	$8 \pm 0,20$
МБПМ2-Д	Піскоструменева обробка	$7 \pm 0,25$

Експериментально встановлено, що радіус відшарування розроблених біостійких протикорозійних покриттів не перевищує нормативні показники згідно ДСТУ 4219-2003.

Дисертантом доведено, що на опір катодного відшарування покриттів впливає як вид поверхневої обробки металу, так і природа інгібітора. Введення інгібіторів «Г» і «Ж» до складу базової мастики збільшило стійкість до відшарування модифікованих мастик у випадку інгібітора «Г» більше, ніж на 11%, а у випадку інгібітора «Ж» - на 22% відповідно при піскоструменевій обробці металевої поверхні зразків.

Узагальнення наведених в розділі даних показало, що корозія металу в підземному середовищі має специфічний характер, електрохімічний процес доповнюється біологічною складовою, в результаті чого процес руйнування металу в присутності ґрунтових корозійнонебезпечних мікроорганізмів є біоелектрохімічним процесом.

З огляду на це, розроблені автором інноваційні біостійкі протикорозійні покриття забезпечуватимуть надійну та безперебійну експлуатацію підземних нафтогазопроводів на тих проблемних ділянках траси, де підземні трубопроводи піддаються впливу корозійнонебезпечних мікроорганізмів, під дією яких можливий ризик розвитку корозійних дефектів і виникнення екологічно небезпечних ситуацій.

У четвертому розділі наведено результати досліджень біоцидних та біорезистентних властивостей нітрогеновмісних інгібіторів корозії. Як зазначено в третьому розділі, при зростанні корозійної активності ґрунтів зростає ступінь руйнування сталевих поверхні трубопровода.

Згідно літературних джерел в Україні до ґрунтів з високою і дуже високою корозійною активністю відносяться землі Херсонщини і Криму (Присивашья), зрошувані Північно-Кримським каналом, внаслідок підвищеного вмісту йонів хлору, сульфат-йонів, гідрогенкарбонат-йонів, питомий опір ґрунтів знаходиться в діапазоні 3,0 – 12,0 Ом·м, що призводить до значного прискорення корозійних процесів. На окремих ділянках трубопроводів в Західному регіоні швидкість біокорозії досягає 0,62 мм/рік, а в Південному регіоні – 0,36 мм/рік.

Виникає потреба в інгібіторах корозії (біоцидах), які, окрім блокування електрохімічних корозійних реакцій, здатні пригнічувати розвиток та біологічну активність корозійнонебезпечних груп мікроорганізмів, тобто проявляти біоцидність і біорезистентність.

Якщо дослідження біоцидної дії інгібіторів корозії проводяться повсюдно, то дослідження біорезистентності інгібіторів корозії відносно впливу на них бактерій циклу сірки автором проведено вперше.

Було досліджено вплив інгібіторів корозії, як промислового виробництва (інгібітори: «Г», «К», «Ж» «Л», «М» і «Н»), так і синтезованих в лабораторії органічного синтезу ІФНТУНГ доц. Калин Т.І. (інгібітори: 1/0, 3/0, 6/0 та 7/0) на біологічну активність ТБ, СВБ бактерій та корозійноактивних мікробних асоціацій.

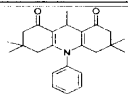
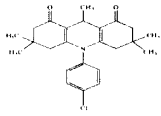
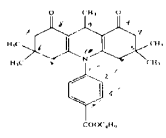
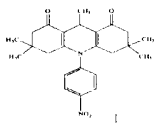
Склад та будова досліджуваних інгібіторів, що підтверджені сучасними методами фізико-хімічного аналізу, наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Інгібітори корозії, використані в дослідженнях

Інгібітор	Умовне позначення	Хімічна будова
1	2	3
Гексаметилендіамін	Г	
Тетрабутиламонію бромід	К	
Додецилтриметиламонію хлорид	Л	
Цетилтриметиламонію хлорид	М	
Політексаметилендіамін	Н	$\left[\text{-NH-CNH(CH}_2\text{)}_6\text{-} \right]_n$ NH-HCl 1



1	2	3
1,8-діоксо-3,3,6,6,9-пентаметил- 10- феніл- 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагідроакридин	T1/0	
1,8-діоксо-3,3,6,6,9-пентаметил- 10- (4'хлорфеніл)- 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагідроакридин	T3/0	
1,8-діоксо-3,3,6,6,9-пентаметил- 10- (4'бутилкарбоксихлорфеніл)- 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагідроакридин	T6/0	
1,8-діоксо-3,3,6,6,9-пентаметил- 10- (4'нітрофеніл)- 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагідроакридин	T7/0	

Експериментально встановлено, що серед інгібіторів корозії промислового виробництва (інгібітори: «Г», «К», «Л», «М» і «Н»), по впливу на ацидофобні тійонові бактерії *Thiobacillus thioarvus* *um.61*, найефективнішим є інгібітор «Н», який більш ніж на 90% пригнічував їх ріст, інгібітори «К» і «Г» - майже на 80%, а «Л» і «М» - на 60 та 50% відповідно (рис. 9).

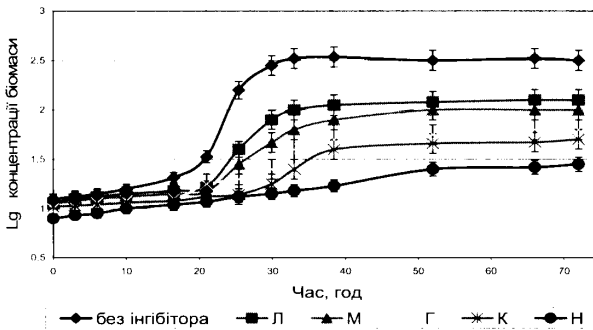


Рис. 9. Вплив нітрогеновмісних сполук на швидкість росту *Thiobacillus thioarvus* *um.61*. (Всі інгібітори були взяті в концентрації 0,2 г/дм³)

Для СВБ бактерій основним критерієм їх біокорозійної активності є активність ферменту гідрогенази. Досліджено вплив нітрогеновмісних інгібіторів

корозії на швидкість гідрогеназної реакції. Експериментально доведено, що лідером, за цим показником, серед досліджуваних інгібіторів корозії промислового виробництва також є інгібітор «Н», який повністю блокує ферментну активність СВБ бактерій при концентрації 0,3 г/дм³ (рис. 10). З ростом концентрації інгібіторів повне пригнічення розвитку СВБ бактерій спостерігається для інгібітора «К» при концентрації 0,4 г/дм³; інгібітора «Г» - при 0,5 г/дм³; а інгібітор «Л» майже на 94% ефективний також при концентрації 0,5 г/дм³.

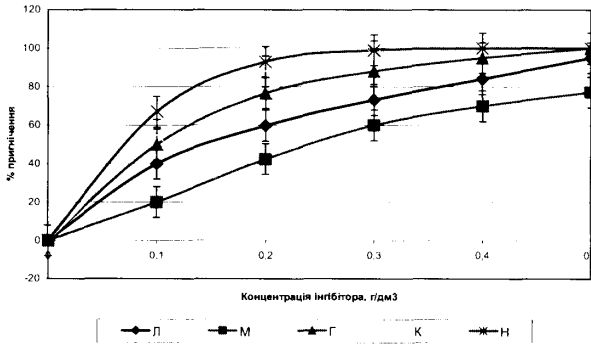


Рис. 10. Вплив нітрогеновмісних сполук на гідрогеназну активність *Desulfovibrio desulfuricans* цтм. 10

Оскільки життєдіяльність бактерій циклу сірки (СВБ та ТБ) призводить до інтенсифікації корозійних пошкоджень підземних нафтогазопроводів, було досліджено вплив нітрогеновмісних інгібіторів на швидкість корозії сталевих зразків під дією мікробної асоціації мікроорганізмів.

Вплив інгібіторів корозії на мікробну асоціацію оцінювали за активністю пригнічення швидкості корозії металевих зразків зі сталі 17ГІС, яку визначали гравіметричним методом. З даних, представлених на рис. 11, видно, що максимальний захист металу від біокорозії забезпечують інгібітори «К» і «Н» зі ступенем захисту 75,2 і 77,4 % відповідно, інгібітор «Г» (64,1%) виявився дещо нижчим за ефективністю.

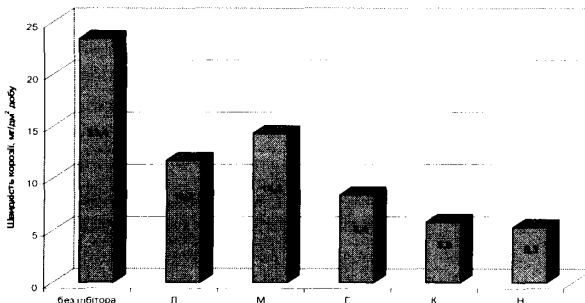


Рис. 11. Вплив нітрогеновмісних сполук на швидкість корозії сталевих зразків під впливом корозійноактивної асоціації мікроорганізмів

Визначено механізм, за яким відбувається блокування ростової та ферментної активності корозійноактивних бактерій циклу сірки. Встановлено (рис. 12 а-б), що інгібітори «Г» та «Н» блокують корозійні процеси за конкурентним механізмом. За графічним методом для даних інгібіторів визначені константи інгібування (K_i), які склали $11 \pm 0,5$ мг/дм³ (інгібітор «Г») та $8,8 \pm 0,4$ мг/дм³ (інгібітор «Н»).

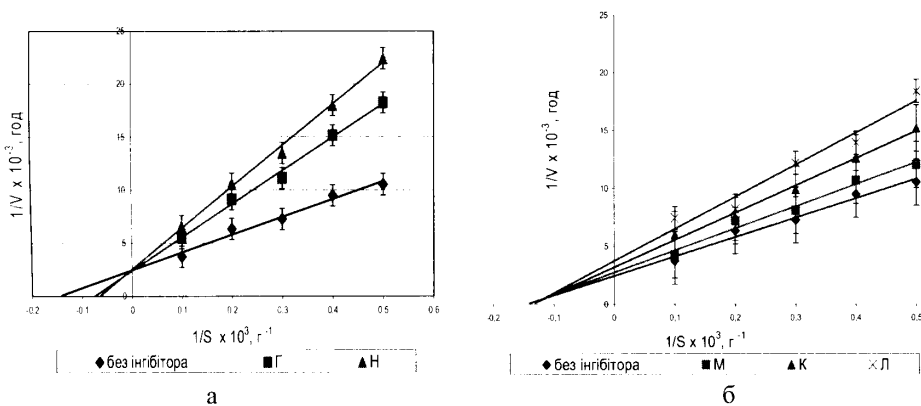


Рис. 12. Інгібування корозійних процесів нітрогеновмісними сполуками за конкурентним (а) і неконкурентним (б) механізмом

Водночас, інгібітори «К», «Л» і «М» блокують гідрогеназну реакцію корозійноактивних СВБ за неконкурентним механізмом. Для неконкурентних інгібіторів: «К», «Л» і «М» константи інгібування склали: $9,3 \pm 0,3$ мг/дм³ для інгібітора «М», $8,1 \pm 0,3$ мг/дм³ для інгібітора «К» і $7,2 \pm 0,3$ мг/дм³ для інгібітора «Л». На основі одержаних даних зроблено висновок, що, в короткотривалому лабораторному модельному експерименті, найкращі біоцидні властивості виявляє інгібітор «Л».

Оскільки серед мікробної асоціації мікроорганізмів СВБ бактерії є найбільш корозійнонебезпечними, тому було важливо простежити за впливом даних інгібіторів на мікробну корозію сталі під дією даних бактерій. Модельними служили зразки зі сталі 17Г1С 40x12x10 мм. Накопичувальну культуру СВБ виділяли з пошкодженого бітумного покриття, взятого з болотної ділянки ґрунту, згідно ДСТУ 3999-2000. Досліджено ефективність інгібіторів «М», «Н», «Г» і «Ж» на швидкість корозії сталі у стерильному середовищі Постгейта «В» і за наявності СВБ бактерій. Результати проведених досліджень (табл.5) показали, що наявність в середовищі СВБ бактерій впливає на ступінь захисної дії інгібіторів (Z).

Ефективність досліджуваних інгібіторів в стерильних умовах практично рівноцінна. Однак, внесення в стерильне середовище накопичувальної культури СВБ, виділеної з пошкодженого бітумного покриття, радикально змінює їх поведінку. На основі одержаних експериментальних даних можна допустити, що дані інгібітори, сорбуючись на поверхні сталі, здатні впливати на процес виділення

Ефективність дії інгібіторів на мікробну корозію сталі

Назва інгібітора	Середовище Постгейта „В“		Середовище Постгейта „В“ + СВБ		рН
	Z, %	швидкість корозії, мг/дм ² ·добу	Z, %	швидкість корозії, мг/дм ² ·добу	
–		19,3±0,2		25,9±0,2	7,2
М	58,3	8,0±0,18	89,6	2,7±0,2	7,0
Н	62,9	7,1±0,3	68,8	8,1±0,26	7,0
Г	65,5	6,6±0,24	90,7	2,4±0,28	7,0
Ж	61,5	7,4±0,32	91,9	2,1±0,3	7,0

водню на поверхні, що призводить до гальмування каталітичної функції СВБ як деполаризаторів катодного процесу. За ефективністю захисної дії відносно сталі 17Г1С в присутності СВБ досліджені інгібітори розміщуються в наступний ряд: «Ж» > «Г» > «М» > «Н». Дані інгібітори забезпечують високий ступінь захисту металу від корозії в присутності СВБ (до 92%), що вказує на їх бактерицидні властивості та відкриває перспективу використання в промислових умовах, при розвитку анаеробної корозії, зумовленої СВБ.

Для остаточної оцінки ефективності протикорозійної дії інгібіторів при активному розвитку процесів життєдіяльності мікроорганізмів за довготривалий період, досліджено вплив природи інгібіторів на швидкість корозії сталевих зразків протягом 6 місяців (рис. 13).

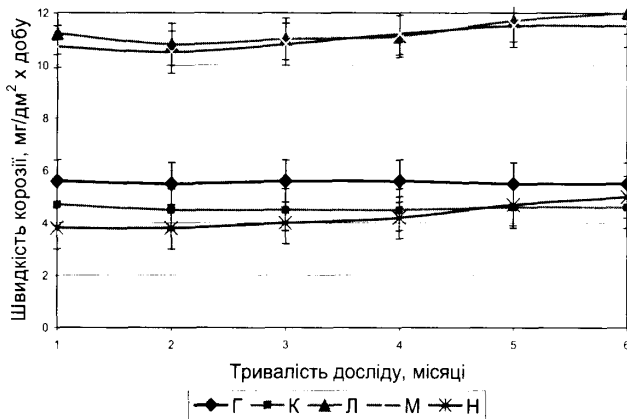


Рис. 13. Зміна швидкості корозії сталевих зразків в довготривалому експерименті

Вперше встановлено біорезистентність інгібіторів корозії «Г» і «К» в довготривалому експерименті. Одержані результати є важливими з практичної

точки зору, оскільки дані інгібітори в складі модифікованих мастик сповільнюватимуть деградацію ізоляційних покриттів на їх основі, що в свою чергу виключатиме ризик формування екологічної небезпеки при експлуатації підземних нафтогазопроводів.

Для підвищення надійності та тривалості експлуатації підземних нафтогазопроводів, покритих ізоляційними матеріалами на базі мастикових покриттів, необхідною умовою є їх біостійкість до дії ґрунтових корозійнонебезпечних мікроорганізмів, яка досягається введенням до складу ізоляційних матеріалів біоцидів. Предметом проведених досліджень були органічні нітрогеновмісні інгібітори різних класів: «К», «Л», «М», «Н» та похідні діоксодекагідроакридину: 1/0, 3/0, 6/0 і 7/0, які можуть виступати складовими інноваційних композицій інгібуючих систем. Методом дифузії в агаризоване середовище, засіяне культурами ВОБ та ДНБ бактерій, проведено дослідження бактерицидної активності даних інгібіторів корозії згідно ДСТУ 3999-2000.

Результатами мікробіологічних досліджень дисертантом встановлено, що всі інгібітори, за винятком інгібітора «К», володіють бактерицидною активністю (рис. 14 а-б), які за ефективністю пригнічення росту ВОБ і ДНБ бактерій під впливом інгібіторів корозії розміщуються в наступний ряд: $6/0 > 3/0 > 1/0 > 7/0 > Н > М > Л$.

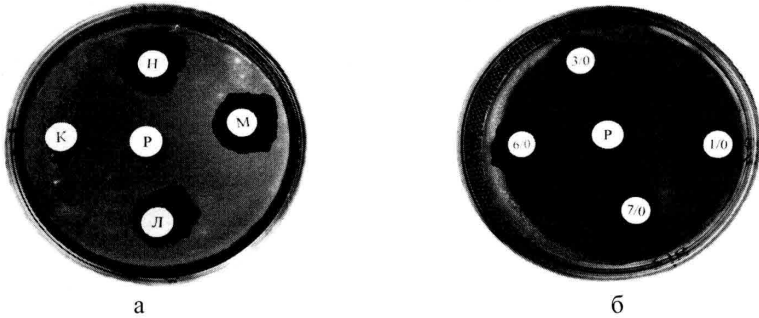


Рис. 14. Зони пригнічення росту ВОБ і ДНБ бактерій нітрогеновмісними інгібіторами корозії:

а) Р – розчинник, інгібітори: К, Л, М і Н; б) Р – розчинник, Інгібітори: 1/0, 3/0, 6/0, 7/0

Досліджено вплив похідних діоксодекагідроакридину, як інгібіторів корозії, на СВБ і ТБ бактерії, адже цю групу інгібіторів ми розглядаємо як перспективний матеріал для моделювання інгібіторів корозії нового покоління, та проведено порівняння з ефективністю дії інгібітора «Ж», який проявляв максимальну активність серед четвертинних амонійних солей (ЧАС).

В ході модельного лабораторного досліду було вивчено активність пригнічення росту СВБ бактерій роду *Desulfotomaculum sp.* та ТБ бактерій *Thiobacillus sp.*, наданих кафедрою мікробіології Львівського національного університету ім. Івана Франка. Дослідження проводили, використовуючи дві концентрації інгібіторів 0,2 і 0,5 г/дм³ поживного середовища.

Максимально ефективним по відношенню до СВБ (рис. 15) виявився інгібітор «Ж», який уже при концентрації $0,2 \text{ г/дм}^3$, пригнічував ріст мікроорганізмів на $93,3\%$, а при збільшенні концентрації до $0,5 \text{ г/дм}^3$ відповідний показник складав $95,9\%$.

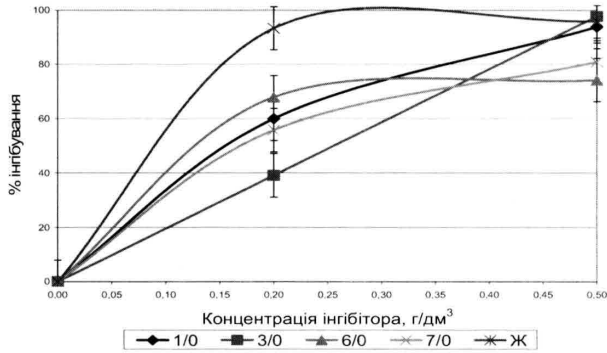


Рис. 15. Інтенсивність пригнічення росту СВБ нітрогеновмісними інгібіторами корозії

Близькою до наведених значень була ефективність пригнічення росту СВБ інгібіторами 1/0 та 3/0, які при концентрації $0,5 \text{ г/дм}^3$ блокували ріст на $93,8\%$ та $97,7\%$ відповідно. Ефективність інгібіторів 6/0 та 7/0 була істотно нижчою і не перевищувала 80% при концентрації $0,5 \text{ г/дм}^3$.

Іншим показником, який характеризує активність інгібіторів корозії, є їх вплив на швидкість корозійних процесів. Швидкість корозії металевих зразків під впливом досліджуваних інгібіторів (рис. 16) зменшувалась у відповідності до раніше визначеної активності блокування ними росту СВБ (рис. 15).

Високий рівень блокування біокорозійних процесів під дією СВБ виявили інгібітори 1/0, 3/0 та «Ж». Швидкість корозії в їх присутності зменшувалась з $29,6 \text{ мг/дм}^2$ в добу до $3,8$; $1,7$ і $2,4 \text{ мг/дм}^2$ в добу відповідно, що забезпечувало ступінь захисту металу від біокорозії даними інгібіторами на $87,1\%$, $94,3\%$ і $91,9\%$.

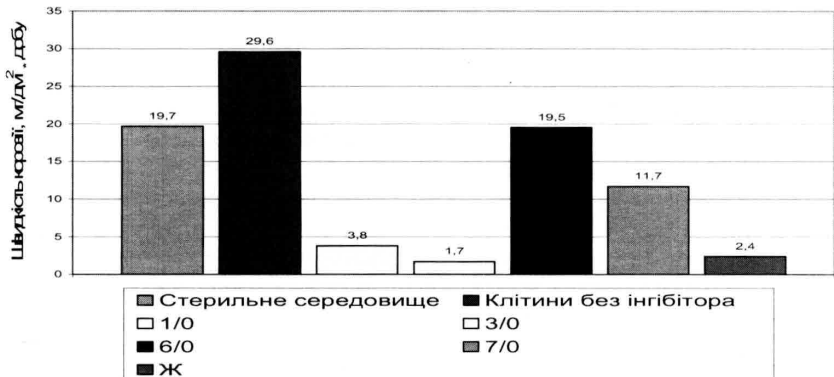


Рис. 16. Пригнічення швидкості корозії металевих зразків в присутності інгібіторів

Оскільки для надійності блокування мікробної корозії важливим є не лише інтенсивність пригнічення росту бактерій та швидкості корозії але й механізм, за яким це блокування відбувається, був визначений тип інгібування та константи інгібування для всіх досліджуваних нітрогеновмісних інгібіторів. Інгібітори 1/0, 3/0 та 7/0 блокували ростову активність СВБ за конкурентним механізмом (рис. 17а), інгібітори 6/0 та «Ж» за неконкурентним механізмом (рис. 17б).

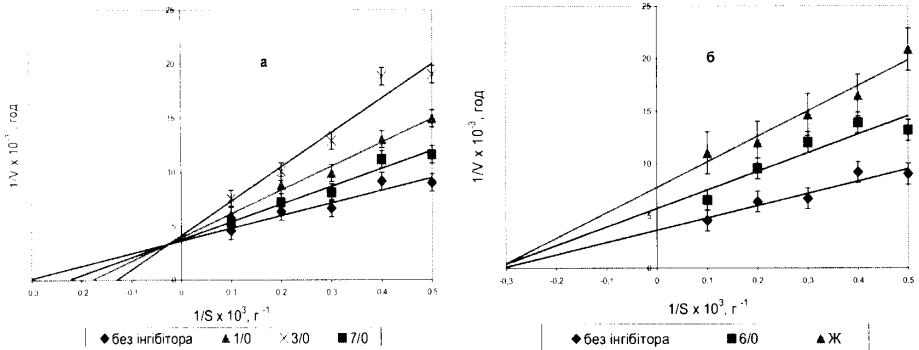


Рис. 17. Інгібування СВБ за конкурентним (а) та неконкурентним (б) механізмом

Константи інгібування, визначені графічним методом, склали: для конкурентних інгібіторів 1/0, 3/0 та 7/0 - $4,9 \pm 0,3 \text{ мг/дм}^3$; $3,3 \pm 0,3 \text{ мг/дм}^3$; $6,5 \pm 0,3 \text{ мг/дм}^3$ відповідно, а для неконкурентних інгібіторів 6/0 та «Ж» - $6,1 \pm 0,3 \text{ мг/дм}^3$ і $4,0 \pm 0,3 \text{ мг/дм}^3$.

Автором експериментально доведено, що найбільш дієвим засобом протикорозійного захисту із досліджених ЧАС є інгібітор «Ж», який діє на СВБ за неконкурентним механізмом і проявляє найменшу константу інгібування, тобто максимально відповідає вимогам, які висуваються до інгібіторів корозії, а саме біоцидів.

Теоретичну оцінку біорезистентності похідних діоксодекагідроакридину визначали, виходячи із значень енергії хімічного зв'язку між атомами Карбону фсольного ядра та атомами модифікуючих елементів. Інгібітори 3/0 та 7/0 відрізняються від інгібітора 1/0 (який є базовим для всієї досліджуваної серії) наявністю в 4' положенні додаткових хлоридної та нітрогрупи відповідно (табл. 4).

Враховуючи енергію розриву карбон-карбонових та карбон-водневих зв'язків, можна передбачити, що інгібітор 1/0 буде успішно протистояти руйнівним атакам корозійноактивної мікрофлори, тобто виявляти біорезистентні властивості. Перспективи тривалого використання інгібіторів 3/0 і 7/0 неочевидні, оскільки карбон – хлоридні (85 ккал/зв'язок) та карбон – нітратні (79 ккал/зв'язок) зв'язки, здатні активно руйнуватися мікроорганізмами. В результаті таких перетворень в середовищі накопичуються хлорид- та нітрат йони, які здатні значно активізувати хід корозійного процесу. Неконкурентний інгібітор 6/0 також навряд чи можна розглядати як біорезистентний, оскільки будь-які карбон – кисневі зв'язки дуже стійкі (90 - 100 ккал/зв'язок), проте дуже реакційно активні в біохімічних реакціях.

Дослідженнями впливу похідних діоксодекагідроакридину та ЧАС на ацидофобні тіонові бактерії *Thiobacillus sp.*, встановлено, що максимально ефективними по відношенню до цієї групи мікроорганізмів є інгібітор 1/0 серед похідних діоксодекагідроакридину та інгібітор «Ж» серед ЧАС, які проявили ступінь блокування росту 95,8 і 97,1 % відповідно (рис. 18), та майже на 90% зменшували швидкість корозії під впливом тіонових бактерій.

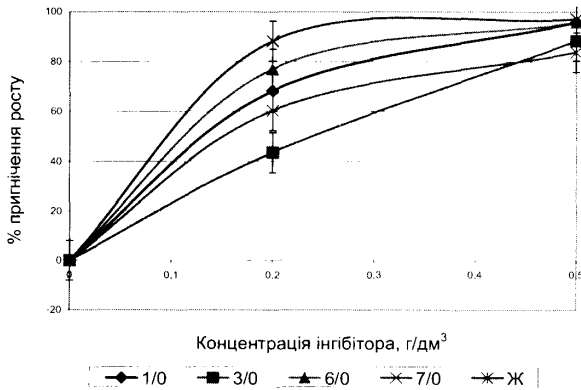


Рис. 18. Пригнічення росту тіонових бактерій нітрогеновмісними інгібіторами корозії (похідні діоксодекагідроакридину – 1/0; 3/0; 6/0; 7/0; ЧАС – інгібітор «Ж»)

Експериментально досліджено вплив нітрогеновмісних інгібіторів корозії на швидкість корозії металевих зразків в присутності тіонових бактерій, результати яких представлено на рис. 19.

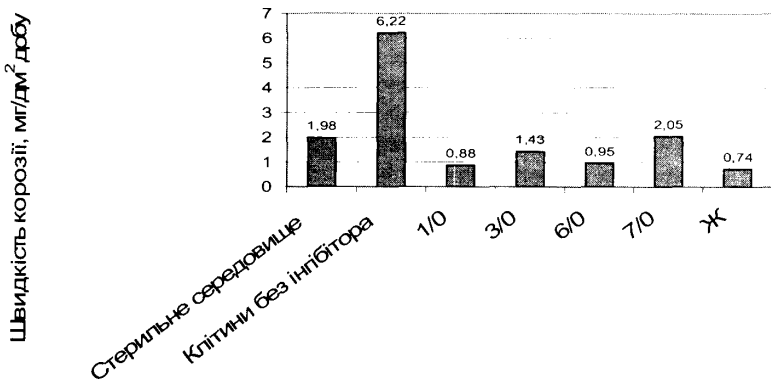


Рис. 19. Вплив нітрогеновмісних інгібіторів на швидкість корозії металевих зразків, зумовленої тіоновими бактеріями. (похідні діоксодекагідроакридину – 1/0; 3/0; 6/0; 7/0; ЧАС – інгібітор «Ж»)

Підсумовуючи отримані результати, автором рекомендовано одночасне застосування в бітумно-полімерних покриттях двох ефективних інгібіторів 1/0 та «Ж», кожен з яких буде виконувати свою стратегічну захисну функцію. Інгібітор 1/0 швидко та якісно знешкодить більшу частину небезпечних бактерій, інгібітор «Ж» забезпечить неможливість мікробної колонізації на поверхні газонафтопроводів упродовж тривалого часу експлуатації підземних споруд, що сприятиме цілісності ізоляційного покриття та виключатиме ризик розвитку корозійнонебезпечних дефектів. Одержані експериментальні результати є важливими з наукової точки зору, оскільки відкривають перспективу для моделювання інноваційних поліфункціональних інгібіруючих систем.

З участю нітрогеновмісних інгібіторів корозії «Л», «М» і «Н» та похідних діоксодекагідроакридину одержано зразки модифікованих мастик на базі заводської мастики й проведено дослідження їх мікробної стійкості згідно ДСТУ 3999-2000. Експериментально встановлено: бітумно-полімерні ізоляційні мастики, модифіковані інгібіторами корозії «Л», «М», «Н», 3/0, 6/0, 7/0 є біостійкими до дії ВОБ і ДНБ бактерій, що дозволяє отримувати 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 з підвищеною гідрофобністю та розроблення і практична реалізація біостійких модифікованих протикорозійних покриттів на бітумно-полімерній основі є одним із шляхів вирішення важливої еколого-технологічної проблеми мікробіологічного захисту підземних газонафтопроводів та підвищення рівня екологічної безпеки їх експлуатації за рахунок зменшення відмов. Оцінка біостійкості інгібіторів корозії, під дією мікроорганізмів, в процесі експлуатації ізоляційних покриттів може стати основою для прогнозування реакції довкілля на техногенне втручання в природне середовище.

В п'ятому розділі згідно результатів досліджень в лабораторних умовах органічних інгібіторів різних класів та фізико-механічних характеристик і біоцидних властивостей модифікованих мастик, наведено результати промислових випробувань в умовах УМГ «Прикарпаттрансгаз» ізоляційного покриття на основі модифікованої бітумно-полімерної мастики, виготовленої із застосуванням біоциду «Ж», якій було присвоєно робочий шифр МБПІ-Д-2Ж. Крім того, відзначено можливість застосування біоциду «Г».

У 2008 р. були проведені випробування ізоляційного покриття на основі модифікованої мастики інгібітором «Ж» в трасових умовах газопроводу «Пасічна-Долина» діаметром 529 мм на довжині 30 м (ПК 447+00) та у 2010 р. на базі Одеського ЛВУМГ газопроводу «Роздільна-Ізмаїл» діаметром 820 мм, при застосуванні модифікованої бітумно-полімерної мастики МБПІМ1-Д-1 біоцидом «Г», які показали, що регламентовані фізико-механічні характеристики покриттів (товщина, ударна міцність, адгезія мастики до металу, адгезія стрічки до мастики) повністю відповідають вимогам ДСТУ 4219-2003.

Покриття з застосуванням модифікованих мастик успішно пройшли сертифікаційні випробування в лабораторії сертифікаційних випробувань

Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України (протокол випробувань від 06.09.2010 р. № 88-43с/П-917).

Розроблено технічні умови на серійне виготовлення ТУ У 26.8-02070855-001-2010 «Мастика бітумно-полімерна ізоляційна модифікована МБПІМ-Д», якими передбачено виготовлення двох марок МБПІМ-Д-1 та МБПІМ-Д-2 бітумно-полімерної мастики із застосуванням в рецептурі мастики біоцидів та з її перевіркою на біостійкість. Зазначені технічні умови зареєстровано 12.05.2011 р. Державним підприємством «Івано-Франківський науково-виробничий центр стандартизації, метрології та сертифікації». Отримано висновок санітарно-епідеміологічної експертизи щодо відповідності ТУ У 26.8-02070855-001-2010 «Мастика бітумно-полімерна ізоляційна модифікована МБПІМ-Д» вимогам діючого санітарного законодавства України. Проведено сертифікаційні випробування модифікованої бітумно-полімерної мастики МБПІМ-Д-1 та отримано сертифікат, згідно з яким дана мастика рекомендована для ізоляції підземних сталевих трубопроводів, резервуарів та інших підземних споруд для захисту їх від ґрунтової та біокорозії. Випуск біостійких модифікованих бітумно-полімерних мастик налагоджено на базі діючого підприємства «Дашавський завод композиційних матеріалів» за технологічною схемою, яка не вимагає додаткових капіталовкладень, шляхом безперервного змішування бітуму відповідної марки з модифікаторами та біоцидами. Виготовлена дослідна партія мастики бітумно-полімерної модифікованої в кількості 100 тонн. Наведено розрахунок економічного ефекту від впровадження інноваційного модифікованого покриття, який складає 3476 тис.грн./км.

Впровадження інноваційних біостійких модифікованих мастик з підвищеною гідрофобністю на вітчизняному ринку в теперішній практиці ізолювання нафтогазопроводів дозволить підвищити їх надійність та скоротити фінансові й трудові затрати при експлуатації підземних нафтогазопроводів, а також рівень екологічної безпеки трубопровідних систем України.

В процесі ремонтних робіт на трубопроводах різноманітного функціонального призначення при заміні ізоляційного або лакофарбового шару та переізолювання інших металевих конструкцій підземного залягання, гостро постає проблема по виконанню операцій видалення старого ізоляційного шару та підготування поверхні труби до нанесення нового покриття, особливо у випадках виконання робіт без зупинення транспорту вибухонебезпечних продуктів, в першу чергу газу та нафти. У місцях, де технологічний праймер, що є адгезивним шаром між металом труби та ізоляцією, локалізовано залишається незруйнованим, виникають значні труднощі з видаленням ізоляції у цих зонах (особливо бітумної, стрічкової, фарбової), які призводять до значних втрат абразивного матеріалу при підготовці поверхні подальше нанесення нової ізоляційної конструкції і залежно від умов, у декілька разів, а іноді й на порядок, знижують швидкість виконання капітального ремонту трубопроводів. Крім того, ізоляційні покриття трубопроводів, прокладених в ґрунтах різної корозійної активності та мінералізації, зазнають руйнівного впливу бактерій-деструкторів, якими є асоціати бактерій ДНБ, ВОБ, СВБ і ЗВБ, найбільш корозійноактивними з яких є СВБ. Тому проблема зняття локалізовано

незруйнованої ізоляції та пошкодженого праймера є актуальною технологічною проблемою, успішне розв'язання якої дозволило б зекономити значні матеріальні та енергетичні ресурси та забезпечити екологічну безпеку нашої держави.

З використанням відповідних поживних середовищ були виділені з трьох зразків пошкоджених праймерів магістральних газопроводів накопичувальні культури ЗВБ, ДНБ, ВОБ та СВБ бактерій. Визначено якісний та кількісний склад (клітин/см³) бактерій, виділених із пошкоджених праймерів (табл. 6).

Таблиця 6

Якісний та кількісний склад бактерій, виділених із пошкоджених праймерів

№ зразка	ЗВБ	ДНБ	ВОБ	СВБ
I	10 ⁴	10 ⁸	10 ⁴	10 ²⁻³
II	10 ²⁻³	10 ³	10 ⁶	10 ²
III	10 ³	10 ⁶	10 ⁵	10 ¹

Одержані автором експериментальні дані мають важливе практичне значення, оскільки вказують на руйнівний вплив під дією бактерій – деструкторів не тільки ізоляційного матеріалу, але й праймера. Вартим уваги є факт підвищеного вмісту ДНБ бактерій в зразках I і III, що вказує на інтенсивність проходження, в підземному середовищі прокладання магістральних газопроводів, процесів денітрифікації, в результаті яких бактерії відновлюють нітрати до газоподібних продуктів N₂, N₂O, NO, які призводять до руйнування цілісності як захисного ізоляційного покриття, так і праймера. Запропоновано інноваційне рішення зняття локалізовано незруйнованої ізоляції та пошкодженого праймера з участю бактерій – деструкторів за скобіотехнологією (рис. 20 а-б).

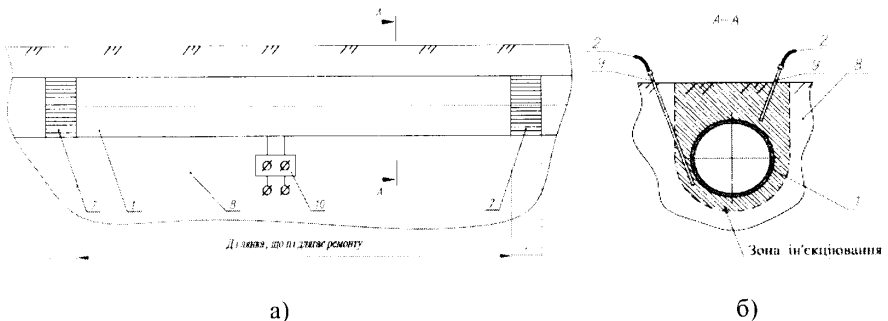


Рис. 20. Схема зняття локалізовано незруйнованої ізоляції:

- а) – загальна схема виконання ремонту трубопроводу; б) – зона, що підлягає ін'єкціюванню хімічно- та біологічноактивними реагентами 2 контрольованої руйнівної дії;
1 – трубопровід; 2 – біологічно активні реагенти контрольованої дії; 7 – перехідні зони; 8 – ґрунтовий масив; 9 – ін'єктори; 10 – станція електрохімзахисту трубопроводу

У результаті запропонованого рішення можна значно скоротити технологічні витрати на видалення старого ізоляційного шару та підготування поверхні під нанесення нової ізоляційної конструкції, при цьому підвищивши одночасно продуктивність та якість ремонтних операцій, що призведе до зменшення відмов та підвищить рівень екологічної безпеки трубопровідних систем України.

У додатках наведено накази проведення приймальних випробувань модифікованих покриттів для ефективного протикорозійного захисту, програми та методики випробувань, акти приймальних випробувань ізоляційних покриттів, технічні умови на мастику бітумно-полімерну ізоляційну модифіковану МБПІМ1-Д, заключення на біостійкість мастик, протокол сертифікаційних випробувань, сертифікат відповідності, висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи.

ВИСНОВКИ

Сукупність узагальнених в дисертаційній роботі результатів комплексних досліджень забезпечує вирішення актуальної науково-прикладної проблеми підвищення рівня екологічної безпеки експлуатації підземних нафтогазопроводів на проблемних ділянках траси, де можливий ризик розвитку мікробіологічної корозії під дією ґрунтових корозійнонебезпечних мікроорганізмів, внаслідок розроблення та впровадження в практику інноваційних біостійких протикорозійних покриттів.

Основні наукові та практичні результати:

1. Проведено аналіз відмов підземних нафтогазопроводів, з врахуванням біологічного фактора, та їх вплив на довкілля. Показано, що в підземному середовищі, під дією бактерій циклу сірки, корозійні втрати металу складають від 50 до 80%. Понад 90% відмов об'єктів газотранспортної системи відбувається на магістральних газопроводах, причому від 15 до 35% цих відмов відбувається через корозію металу, що призводить до збільшення метаносності ґрунтів і забруднення ґрунтових вод вуглеводнями. На основі аналізу теоретичних досліджень сформульовано основні аспекти формування екологічної небезпеки при експлуатації підземних нафтогазопроводів.

2. Науково обґрунтовано вибір інгібіторів корозії (біоцидів) для модифікації праймерів та мастик на бітумно-полімерній основі. Автором запропоновано органічні нітрогеновмісні інгібітори корозії (біоциди), які добре суміщаються з бітумною основою та проявляють високий ступінь захисту металу від корозії, що дозволило розробити композиції біостійких інноваційних модифікованих протикорозійних покриттів (патенти №№ 82775, 84769, 89709), використання яких в експлуатаційній практиці дозволить підвищити рівень екологічної безпеки підземних нафтогазопроводів.

3. Встановлено закономірності впливу природи інгібітора та складу електроліта на гідрофобність базової та модифікованих мастик. Експериментально доведено, що водонасичення модифікованих мастик інгібіторами корозії є значно нижчим за водонасичення базової мастики, що призводить до покращення діелектричних властивостей ізоляційного покриття при використанні в сильномінералізованих ґрунтах. Враховуючи одержані кількісні залежності водонасичення базової та

модифікованих мастик від природи інгібітора та складу електроліта, при використанні модифікованих протикорозійних покриттів в ґрунтах різної корозійної активності, можна запобігти виникненню екологічних катастроф через пошкодження металу підземних нафтогазопроводів внаслідок розвитку біокорозії.

4. Проведено комплексні дослідження по визначенню корозійної активності ґрунтів на окремих ділянках магістральних газопроводів. Наявність в ґрунтах МГ «Пасічна-Долина» сульфатів, які відновлюються СВБ бактеріями з утворенням біогенного сірководню, зумовлює розвиток мікробної корозії, для пригнічення якої необхідні біостійкі ізоляційні покриття. Одержані кількісні дані по корозійній активності ґрунтів на досліджуваних ділянках магістральних трубопроводів дозволять підвищити рівень екологічної безпеки експлуатованих об'єктів та можуть служити доповненням для карт корозійної активності ґрунтів України. Вперше вивчено вплив гетеротрофних бактерій, виділених з пошкодженого бітумного покриття МГ, на стійкість модифікованих бітумно-полімерних мастик. Експериментально доведено, що модифіковані мастики інгібіторами «Г» і «Ж» є біостійкими до дії ВОБ і СВБ бактерій, а інгібіторами «Л», «М», «Н», 3/0, 6/0, 7/0 - до руйнівного впливу ВОБ і ДНБ бактерій. Встановлено значне збільшення стійкості до відшарування модифікованих протикорозійних покриттів в умовах катодної поляризації, внаслідок впливу природи інгібітора та поверхневої обробки металу, що дозволить підвищити надійність та рівень екологічної безпеки експлуатації підземних трубопроводів.

5. На основі проведених мікробіологічних досліджень по вивченню впливу нітрогеновмісних інгібіторів корозії на ріст і ферментну активність бактерій циклу сірки встановлено механізм блокування гідрогеназної реакції корозійноактивних СВБ бактерій. Автором експериментально встановлено, що найбільш дієвим засобом протикорозійного захисту серед ЧАС є інгібітор «Ж», який максимально відповідає вимогам, що висуваються до інгібіторів корозії (біоцидів). Вперше встановлено біорезистентність інгібіторів корозії «Г» і «К», використання яких для одержання модифікованих бітумно-полімерних мастик сприятиме сповільненню деградації ізоляційного покриття та підвищенню рівня екологічної безпеки експлуатації підземних нафтогазопроводів. Вперше дано теоретичне оцінювання біорезистентності похідних діоксодекагідроакридину, виходячи із значень енергії хімічного зв'язку між атомами карбону фенольного ядра та атомами модифікуючих елементів, які можуть успішно протистояти руйнівним атакам корозійноактивної мікрофлори, посилюючи біостійкість модифікованих покриттів.

6. Вперше встановлено закономірності зміни ефективності промислових інгібіторів та похідних діоксодекагідроакридину на швидкість мікробної корозії сталі під дією СВБ, ТБ та корозійноактивної асоціації мікроорганізмів. Найбільш ефективним серед ЧАС виявився інгібітор «Ж», а серед похідних діоксодекагідроакридину – інгібітор 1/0, які можуть використовуватися для моделювання інноваційних композицій поліфункціональних інгібуючих систем. Автором запропоновано одночасне застосування в бітумно-полімерних покриттях двох ефективних інгібіторів 1/0 та «Ж», кожний з яких буде виконувати свою стратегічну захисну функцію, зокрема інгібітор 1/0 швидко та якісно знешкодить

більшу частину небезпечних бактерій, інгібітор «Ж» забезпечить неможливість мікробної колонізації поверхні газонафтопроводів, що дозволить підвищити рівень екологічної безпеки впродовж тривалого часу експлуатації підземних споруд.

7. Проведено дослідно-промислові випробування інноваційних біостійких протикорозійних покриттів на МГ, прокладених в ґрунтах різної корозійної активності. Набуло подальшого розвитку дослідження фізіолого-біохімічних властивостей мікроорганізмів різних екологотрофічних груп, виділених з пошкоджених праймерів. Одержані результати складають основу розроблення сучасної екобіотехнології захисту від мікробної корозії (патент № 18222/ЗА/12). Випуск біостійких модифікованих бітумно-полімерних мастик налагоджено на базі діючого підприємства «Дашавський завод композиційних матеріалів» за технологічною схемою, яка не вимагає додаткових капіталовкладень, що доповнить ринок України інноваційними біостійкими ізоляційними матеріалами, впровадження яких у нафтогазовому комплексі підвищить надійність експлуатації підземних нафтогазопроводів та забезпечить екологічну безпеку трубопровідних систем нашої держави. Економічний ефект від застосування інноваційного модифікованого бітумно-полімерного захисного покриття становитиме 3476 тис.грн/км.

Результати дисертаційної роботи є складовою частиною колективної роботи «Продовження ресурсу трубопровідного транспорту України», яка отримала Державну премію в галузі науки і техніки за 2012 р.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії

1. Банахевич Ю.В. Продовження ресурсу трубопровідного транспорту України / 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.

Патенти

2. Пат. 822775 Україна, МПК (2006) C23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб захисту підземних нафтогазопроводів від корозії / Крижанівський Є.І., Федорович Я.Т., **Полутренко М.С.** Гужов Ю.П., Федорович І.В.; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № а200610107; опубл. 12.05.2008, Бюл.№9, 2008 р.

3. Пат. 84769 Україна, МПК (2006) C23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб ремонту сталевих трубопроводів / Крижанівський Є.І., Федорович Я.Т., **Полутренко М.С.** Рудко В.В., Федорович І.Я.; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № а200610107; опубл. 25.03.2008.

4. Пат. 89709 Україна, МПК (2009) C23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб протикорозійного захисту підземних нафтогазопроводів, прокладених в болотних,

замуленних ґрунтах, які містять сульфатредукуючі бактерії. / Крижанівський Є.І., Федорович Я.Т., Полутренко М.С., Гужов Ю.П., Федорович І.В. ; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № а200807330; опубл. 25.025.2010, Бюл.№ 4, 2010 р.

5. Пат. 18822/ЗА/12 Спосіб ремонту трубопроводів та інших металоконструкцій / Крижанівський Є.І., Іткін О.Ф., Банахевич Ю.В., Полутренко М.С., Дьомін Ю.М., Комарова І.О., Драгілев А.В.; заявник і патентовласник Приватне акціонерне товариство «ПВІ ЗІТ Нафтогазбудізоляція», Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № а 2012 08278, опубл. 06.07.2012.

Статті у наукових фахових виданнях

6. Крижанівський Є.І. Дослідження ізоляційних та антикорозійних характеристик модифікованих бітумно-полімерних покриттів / Є.І. Крижанівський, М.С. Полутренко, Ю.П. Гужов, В.В. Рудко // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2008. – № 1(26). – С. 57-60. *(Особистий внесок здобувача – запропоновано напрям та участь в дослідженнях).*

7. Полутренко М.С. Диметиллові естери НДК як складова композицій антикорозійних покриттів нафтогазового обладнання / М.С. Полутренко // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2008. – № «(18). – С. 72-75. *(- напрям та проведення експериментальних досліджень).*

8. Крижанівський Є.І. Забезпечення мікробіологічної стійкості бітумно-полімерного ізоляційного покриття / Є.І. Крижанівський, Я.Т. Федорович, М.С. Полутренко, В.В. Рудко // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2009. – № 3(32). – С. 72-78. *(- методика проведення досліджень та визначення адгезійних показників).*

9. Крижанівський Є. 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» №8. Львів:ФМІ ім. Г.В.Карпенка НАН України, 2010. – С. 599-603. *(- проведення досліджень та розроблення рецептур модифікованих мастик).*

10. Крижанівський Є.І. Відновлення протикорозійного захисту підземних газонафтопроводів в сильномінералізованих ґрунтах / Є.І. Крижанівський, М.С. Полутренко, Я.Т. Федорович та ін.// Нафтогазова енергетика. – 2011. – №1 (14). – С. 34-38. *(- розроблення завдань та напрямку проведення досліджень).*

11. Крижанівський Є.І. Підвищення протикорозійних характеристик та надання біостійкості захисним ізоляційним покриттям на бітумно-полімерній основі / Є.І. Крижанівський, М.С. Полутренко, Я.Т. Федорович // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2011. – № 3 (40). – С. 100-105. *(- проведення досліджень, розроблення композицій модифікованих покриттів).*

12. Крижанівський Є.І. Підвищення ефективності пасивного захисту підземних споруд від корозії / Є.І. Крижанівський, М.С. Полутренко // Науковий вісник

- Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2012. – №1(31). – С. 55-59. (*- напрям та проведення досліджень*).
13. **Полутренко М.** Мікробна стійкість модифікованих бітумно-полімерних мастик / М. Полутренко, Ж. Коптева, В. Заніна, І. Козлова // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів: в 2-х томах. Спецвипуск журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів» №9. Львів: ФМІ ім. Г.В.Карпенка НАН України, 2012. – С. 247-251. (*- проведення мікробіологічних досліджень по визначенню біостійкості модифікованих мастик*).
14. Крижанівський Є.І. Ефективність використання сучасних ізоляційних покриттів для захисту підземних споруд від корозії / Є.І. Крижанівський, **М.С. Полутренко**, Я.Т. Федорович та ін. // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2012. – № 3(44). – С. 7-13. (*- напрям та проведення експериментальних досліджень*).
15. **Полутренко М.С.** Вивчення впливу четвертинних нітрогеновмісних сполук на швидкість мікробної корозії сталі / М.С. Полутренко // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2012. – №2 (32). – С. 32-36. (*- напрям та проведення експериментальних досліджень*).
16. **Полутренко М.С.** Основні напрями використання біоцидів для мікробіологічного захисту підземних трубопроводів / М.С. Полутренко // Нафтова і газова промисловість. – 2012. – № 4. – С. 37-39. (*- аналіз стану використання біоцидів у нафтогазовому комплексі*).
17. **Полутренко М.С.** Мікробіологічна корозія підземних металоконструкцій та способи їх захисту / М.С. Полутренко // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2012. – № 4 (45). – С. 184-188. (*- напрям та проведення досліджень*).
18. **Полутренко М.С.** Дослідження біоцидних та біорезистентних властивостей нітрогеновмісних інгібіторів корозії / М.С. Полутренко, А.І. Піляшенко-Новохатний // Нафтогазова енергетика. – 2012. – № 2 (18). – С. 55-63. (*- методика, проведення досліджень та визначення біоцидної та біорезистентної дії досліджуваних інгібіторів*).
19. **Полутренко М.С.** Біостійкість захисних ізоляційних покриттів / М.С. Полутренко // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2012. – № 3 (33). – С. 122-128. (*- аналіз та фактори впливу на біостійкість покриттів*).
20. Крижанівський Є.І. Основні аспекти ремонту та контролю якості підземних трубопроводів / Є. І. Крижанівський, **М. С. Полутренко**, О. Ф. Іткін, О. М. Марчук // Методи та прилади контролю якості. – 2012. – № 2 (29). – С. 89-95. (*- методика, проведення досліджень*).
21. **Полутренко М.С.** Бактерицидна активність нітрогеновмісних інгібіторів корозії модифікованих мастик / М.С. Полутренко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. – 2012. – № 19. – С. 36-39. (*- проведення досліджень та визначення бактерицидної дії інгібіторів корозії*).
22. **Полутренко М.С.** Вивчення водонасичення модифікованих бітумно-полімерних мастик / М.С. Полутренко // Науковий вісник Чернівецького національного університету ім. Ю. Федьковича. – 2012. – Випуск 606. – С. 106-112.

(- напрям, проведення досліджень, встановлення основних закономірностей впливу природи інгібітора та складу електроліта на гідрофобність мастик).

23. **Полутренко М.С.** Влияние катодной поляризации на отслоение изоляционных покрытий на битумно-полимерной основе / М.С. Полутренко, А.Н. Гурбанов // Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия. Ученые записки. – 2012. – № 6. – С. 212-222. (- методика, проведення експериментальних досліджень).

24. **Полутренко М.С.** Повышение эффективности микробиологической защиты подземных сооружений / М.С. Полутренко // Наука и инновация НАН Азербайджан (Science and Innovation). – 2012. – № 4. – С. 28-36. (- проведення досліджень та визначення бактерицидної дії інгібіторів корозії).

Тези доповідей

25. Крижанівський Є.І. Підвищення ефективності антикорозійного захисту підземних нафтогазопроводів / Є.І. Крижанівський, Я.Т. Федорович, **М.С. Полутренко** // Тези доповідей міжнародної НТК «Ресурсозберігаючі технології в нафтогазовій енергетиці» - ФНТУНГ-40. – 2007. – С.37. (- проведення досліджень, встановлення основних закономірностей впливу інгібіторів на адгезійні характеристики).

26. Крижанівський Є.І. Підвищення ефективності використання сучасних ізоляційних покриттів для захисту підземних споруд від корозії / Є.І. Крижанівський, **М.С. Полутренко**, Я.Т. Федорович // Тези доповідей міжнародної НТК «Нафтогазова енергетика – 2011» . – Івано-Франківськ., 10-14 жовтня 2011. – С.91. (- визначено основні принципи підбору інгібіторів корозії (біоцидів) для модифікації мастик на бітумно-полімерній основі).

27. Крижанівський Є. Підвищення ефективності протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних нафтогазопроводів/ Є. Крижанівський, **М. Полутренко**, Я.Федорович // X Міжнародна конференція – виставка «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів» 8-11 червня 2010. – Львів. – С.32 (- проведення досліджень, запропоновано інгібітори корозії з біоцидними властивостями для модифікації мастик).

28. Банахевич Ю.В. Розробка стратегії продовження ресурсу та впровадження комплексу технологій реновації трубопровідного транспорту України / Ю.В. Банахевич, Драгілев А.В., **М.С. Полутренко** та інш. // Тези доповідей міжнародної НТК «Проблеми і перспективи транспортування нафти і газу – 2012» .

Івано-Франківськ., 15-18 травня 2012. – С.13-15. (- проведення досліджень, визначено основні напрями підвищення протикорозійного захисту підземних споруд).

29. **Полутренко М.С.** Підвищення ефективності протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних нафтогазопроводів / М.С. Полутренко // Тези доповідей міжнародної НТК «Проблеми і перспективи транспортування нафти і газу – 2012» . – Івано-Франківськ., 15-18 травня 2012. – С.27-29. (- аналіз та перспективи використання біоцидів для модифікації бітумно-полімерних мастик).

АНОТАЦІЯ

Полутренко М.С. Наукові основи розроблення біостійких протикорозійних покриттів для підвищення рівня екологічної безпеки підземних нафтогазопроводів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, Івано-Франківськ, 2012.

Дисертація присвячена вирішенню актуальної науково-прикладної проблеми підвищення рівня екологічної безпеки експлуатації підземних нафтогазопроводів, внаслідок зменшення відмов в їх роботі за рахунок розроблення та впровадження в практику переізоляції трубопроводів інноваційних біостійких протикорозійних покриттів на проблемних ділянках, де можливий ризик розвитку мікробіологічної корозії під дією корозійнонебезпечних ґрунтових мікроорганізмів. Проведено аналіз відмов підземних нафтогазопроводів з врахуванням біологічного фактора та їх вплив на довкілля. Науково обґрунтовано вибір інгібіторів корозії (біоцидів) для модифікації праймерів та мастик на бітумно-полімерній основі.

Проведено комплексні дослідження по визначенню корозійної активності ґрунтів на ділянках МГ «Пасічна-Долина», «Пасічна-Тисмениця» та «Роздільна-Ізмаїл». Встановлено закономірності впливу природи інгібітора й складу електроліта на водонасичення базової та модифікованих мастик в довготривалому експерименті. Проведено комплекс досліджень по впливу ЧАС та похідних діоксодекагідроакридину на ріст і ферментну активність бактерій циклу сірки та швидкість корозії сталевих зразків, встановлено механізм блокування гідрогеназної реакції СВБ і ТБ бактерій. Вперше експериментально встановлена біорезистентність інгібіторів корозії «Г» і «К» та дано теоретичну оцінку біорезистентності похідних діоксодекагідроакридину.

Вперше одержано біостійкі протикорозійні покриття на бітумно-полімерній основі (патенти №№ 82775, 84769, 89709), які успішно пройшли випробування в умовах УМГ «Прикарпаттрансгаз». Запропоновано інноваційне рішення зняття локалізовано незруйнованої ізоляції та пошкодженого праймера за екобіотехнологією (патент № 18222/3А/12).

Ключові слова: мастики, праймер, інгібітори корозії, біоциди, бактерії циклу сірки, екологічна безпека, біорезистентність, катодний захист.

ABSTRACT

Polutrenko M.S. Scientific basis of the development of bioresistant anticorrosion coatings to increase the level of ecological safety of subsurface oil and gas pipelines. – On the right of a manuscript.

Thesis on gaining of scientific degree of the Doctor of Technical Sciences according to the major 21.06.01 – Ecological safety. – Ivano-Frankivsk National Technical

University of Oil and Gas, Ministry of Education and Science, Youth and Sports of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2012.

The thesis is devoted to the solution of current scientific and applied problem devoted to the increase of ecological safety level of subsurface oil and gas pipelines exploitation by reducing failures in their work due to the development and introduction of pipeline reisolation by biostable innovative anticorrosive coatings on the problem areas, where there is a possible risk of microbiological corrosion development under the influence of soil microorganisms, which may cause corrosion. The analysis has been conducted of the subsurface oil and gas pipeline failures taking into account the biological factor and their influence on environment. The choice of corrosion inhibitors (biocides) applied for the modification of asphalt-polymer based primers and mastic has been scientifically substantiated.

Complex research has been carried out to determine the corrosion activity of soils at the sites of Main Gaspipelines "Pasichna-Dolyna", "Pasichna-Tysmenytsia" and "Rozdilna-Izmail". During long-term experiment there has been determined the influence regularities of inhibitor and electrolyte composition nature on water saturation of base and modified mastics. A set of studies have been carried out devoted to the influence of nitrogen-containing corrosive inhibitors on the growth and enzyme activity of sulfur cycle bacteria and corrosion rate of steel samples. The blocking mechanism of hydrogenase reaction of sulfate-reducing and thionic bacteria has been established. It is the first time that bioresistance of corrosion inhibitors "G" and "K" has been proved. Besides, theoretical estimation of bioresistance of dioxodecahydroacridine derivatives has been given.

It is also the first time when biostable anticorrosive coatings on the asphalt-polymer basis have been developed (Patents №№ 82775, 84769, 89709). The latter have been successfully tested within the conditions of the Department of Main Gas Pipelines "Prykarpatttransgas". The innovative solution has been proposed of removing locally situated undamaged isolation and damaged primer with the application of ecobiotechnology (Patent № 18222/3A/12)

Keywords: mastics, primer, corrosion inhibitors, biocides, sulfur cycle bacteria, environmental safety, bioresistance, cathodic protection.

АННОТАЦИЯ

Полутренко М.С. Научные основы разработки биостойких противокоррозионных покрытий для повышения уровня экологической безопасности подземных нефтегазопроводов. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 21.06.01 - Экологическая безопасность. - Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины, Ивано-Франковск, 2012.

Диссертация посвящена решению актуальной научно-технологической проблемы повышения уровня экологической безопасности эксплуатации подземных нефтегазопроводов, вследствие уменьшения отказов в их работе, за счет разработки и внедрения в практику персизоляции трубопроводов инновационных биостойких

противокоррозионных покрытий на проблемных участках, где возможен риск развития микробиологической коррозии под действием коррозионноопасных почвенных микроорганизмов. Проведен анализ отказов подземных нефтегазопроводов с учетом биологического фактора и их влияния на окружающую среду. Научно обоснован выбор ингибиторов коррозии (биоцидов) для модификации праймеров и мастик на битумно-полимерной основе.

Впервые изучено влияние гетеротрофных бактерий, выделенных из поврежденного битумного покрытия МГ, на устойчивость модифицированных битумно-полимерных мастик. Установлены закономерности влияния природы ингибитора и состава электролита на водонасыщение базовой и модифицированных мастик в длительном эксперименте. Полученные количественные зависимости водонасыщения базовой и модифицированных мастик от природы ингибитора и состава электролита приводят к повышению диэлектрических свойств изоляционных покрытий и предотвращают возникновение экологических катастроф при использовании модифицированных мастик в болотных, заиленных грунтах, из-за повреждения металла подземных нефтегазопроводов вследствие развития биокоррозии. Проведен комплекс исследований по воздействию четвертичных азотсодержащих ингибиторов коррозии и производных диоксидаэтилендиамидина на рост и ферментативную активность бактерий цикла серы и установлен механизм блокировки гидрогеназной реакции коррозионноактивных сульфатредуцирующих бактерий. Впервые установлена биорезистентность ингибиторов коррозии «Г» и «К» в длительном эксперименте, использование модифицированных противокоррозионных покрытий с их участием будет способствовать замедлению деградации изоляционного покрытия в процессе эксплуатации. Впервые дана теоретическая оценка биорезистентности производных диоксидаэтилендиамидина, исходя из значений энергии химической связи между углеродными атомами фенольного ядра и атомами модифицирующих элементов, что даст основание рассматривать их перспективными составляющими полифункциональных ингибирующих систем. Проведено исследование воздействия производных диоксидаэтилендиамидина и четвертичных азотсодержащих соединений (ЧАС) на ацидофобные тионовые бактерии *Thiobacillus* sp, среди которых максимально эффективными по отношению к этой группе микроорганизмов оказались ингибиторы I/O среди производных диоксидаэтилендиамидина и ингибитор «Ж» среди (ЧАС), которые проявили степень блокировки роста 95,8 и 97,1% соответственно и почти на 90% скорость коррозии стальных образцов, комплексное использование которых позволит обеспечить невозможность микробной колонизации поверхности подземных нефтегазопроводов и повысит уровень экологической безопасности на протяжении длительного времени их эксплуатации. Впервые получены биостойкие противокоррозионные покрытия на битумно-полимерной основе (патенты №№ 82775, 84769, 89709), которые успешно прошли испытания в условиях УМГ «Прикарпаттрансгаз», внедрение которых в практику переизоляции действующих трубопроводов повысит уровень экологической безопасности их эксплуатации. Получило дальнейшее развитие изучение физиолого-биохимических свойств микроорганизмов разных

экологотрофических групп, которые были выделены из поврежденных праймеров и битумного покрытия магистральных газопроводов, проложенных в грунтах различной коррозионной активности. Полученные результаты составляют основу для разработки современной экобиотехнологии защиты от микробной коррозии, внедрение которой повысит одновременно производительность и качество ремонтных операций, что приведет к уменьшению отказов и обеспечит экологическую безопасность трубопроводных систем Украины (патент № 18222/ЗА/12).

Ключевые слова: мастики, праймер, ингибиторы коррозии, биоциды, бактерии цикла серы, экологическая безопасность, биорезистентность, катодная защита.