

УДК 620.197.3, 620.193.8

А.Г. Дидух¹; А.Н. Нефедов¹; Г.П. Бондарь²; Э.Д. Елеусизова²; Д.Б. Абдухалыков¹, e-mail: D.Abdukhalykov@rdc.kaztransoil.kz;
Н.А. Ивашов¹; Д.Х. Шокатаева³

¹ Научно-технический центр АО «КазТрансОйл» (Алматы, Республика Казахстан).

² Восточный филиал АО «КазТрансОйл» (Павлодар, Республика Казахстан).

³ Казахский национальный университет им. аль-Фараби (Алматы, Республика Казахстан).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ИНГИБИРУЮЩЕГО РАСТВОРА

Изучено влияние различных видов ингибиторов коррозии на скорость коррозии, защитную способность образцов-свидетелей и изменение микробиологических показателей в среде ингибирующих растворов.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы коррозии, защитная способность, биокоррозия, микробиологические показатели.

Подводные переходы магистральных нефтепроводов (ПП МН), несмотря на их сравнительно небольшой удельный вес в общем объеме строительства, относятся к наиболее ответственным участкам этих сооружений. Поэтому к надежности ПП МН предъявляются высокие требования, поскольку даже незначительные повреждения подводных переходов с потерей герметичности приводят к тяжелым экологическим последствиям.

ПП – это система сооружений одного или нескольких трубопроводов, пересекающая реку или водоем, при строительстве которой применяются специальные методы проведения подводно-технических работ. К подводным относятся трубопроводы, уложенные по дну или ниже отметок дна водоема.

В ходе эксплуатации ПП подвергается различного рода воздействиям. Основное воздействие на ПП оказывают режим эксплуатации, русловые процессы (переформирование дна водоема и прибрежной зоны), природная среда и т. д. Для поддержания ПП в рабочем состоя-

нии необходимы своевременные и качественные предупредительные мероприятия (техническое обслуживание, контроль за техническим состоянием, текущий и капитальный ремонт).

В настоящее время защита подводных стальных трубопроводов от коррозии осуществляется в основном с помощью изоляционных покрытий и средств электрохимической защиты.

Однотрубные конструкции не всегда обеспечивают эксплуатационную надежность нефте- и газопроводов. В особенности это характерно для трубопроводов, по которым перекачиваются коррозионно-агрессивные, сильно подогретые или сильно охлажденные продукты. Для повышения эксплуатационной надежности применяются конструкции переходов типа «труба в трубе».

Для эксплуатации данных конструкций имеются различные варианты исполнения (внутренние и наружные трубы разных диаметров, теплоизоляция различной толщины, разные утяжеляющие покрытия и т. п.), но в основе их – одна

особенность: работает внутренняя труба, а наружная защищает ее, создавая лучшие условия для работы [1–3].

При применении данной технологии возникает риск разрушения конструкционных материалов и противокоррозионных защитных покрытий под действием присутствующих в окружающей среде микроорганизмов – биологическая коррозия (биокоррозия).

Анализ выявленных случаев микробиологических повреждений показывает, что их возникновение, характер и интенсивность развития зависят от целого ряда факторов, которые могут воздействовать одновременно, тем самым вызывая сложные процессы биокоррозии. К таким факторам относят свойства, состав и строение металлического материала, агрессивность микроорганизма-деструктора, продолжительность и условия взаимодействия пары «материал – микроорганизм», а также свойства окружающей среды [4, 5].

Исследуемый ПП Ø 820 мм выполнен в две нитки из стали 17Г1С с номинальной толщиной стенок 11 мм

и находится в кожухе из стальных труб диаметром 1220 мм. Толщина стенки трубы кожуха – 8–10 мм, протяженность защитного кожуха по основной нитке – 884 м.

Для защиты нефтепровода, находящегося в кожухе, используют различные методы: заполнение межтрубного пространства цементно-песчаным раствором, ингибирующим раствором, инертным газом, полимерными композициями. Выбор метода определяется экономическими соображениями, природно-климатическими условиями, развитием научно-технического прогресса и т. д.

В исследуемом ПП применена технология заполнения межтрубного пространства ингибирующим раствором (ИР), который готовился на основе речной воды с добавкой ингибитора коррозии и последующей закачкой в межтрубное пространство, находящееся между основной трубой и защитным кожухом.

Главное назначение ингибиторов коррозии – снижение агрессивности газовых и электролитических сред, а также предотвращение активного контакта металлической поверхности с окружающей или коррозионной средой. Это достигается введением некоторого количества ингибитора в коррозионную среду, в результате чего уменьшается сольватационная активность ее компонентов. На металле образуется моно- или полиатомная адсорбционная пленка, которая существенно снижает площадь контакта поверхности с коррозионной средой и служит надежным барьером, препятствующим протеканию процессов саморастворения металлов [6].

С течением времени происходит снижение защитных свойств ингибирующего раствора, вызванное переходом компонентов ингибитора в неактивное состояние. Исследование кинетики этого процесса является задачей настоящей работы.



а



б



в



г

Рис. 1. Вид образцов-свидетелей в сосудах с водой р. Иртыш, ингибирующим раствором CRW-1 до коррозионного эксперимента (а, в) и после коррозионного эксперимента в отсутствие (б) и с ингибирующим раствором (г)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения защитных свойств ингибирующего раствора в МП приготовлены составы на основе воды из р. Иртыш с добавками ингибитора коррозии CRW концентрации 0,10 [CRW-0] и 0,40 [CRW-1] г/дм³. Также были приготовлены ИР с различными марками ингибиторов коррозии CRW-3, CRW-4, CRW-5, CRW-6 производства компании Baker Hughes, East Caspian/Upstream Chemicals.

Для определения защитных свойств ИР в качестве образцов-свидетелей использована сталь 17Г1С. Исследование защитной способности ингибиторов коррозии проводились в соответствии с ГОСТ 9.502-82.

Образцы-свидетели помещали в стеклянные сосуды при соотношении площади поверхности образ-

ца-свидетеля к объему ИР 1:10, при этом образцы-свидетели подвешивались в центре сосуда (рис. 1). Далее сосуд закрывался резиновой пробкой, помещался в стационарный термостат при комнатной температуре без доступа света.

Как видно из рис. 1 (а, б), после коррозионного эксперимента в воде из р. Иртыш без ингибитора в сосуде выпал осадок, образцы-свидетели имеют темную поверхность, покрытую коррозионными отложениями, в сравнении с исходными образцами-свидетелями. Образцы-свидетели покрыты налетом (рис. 2).

В растворах иртышской воды с добавкой ингибитора коррозии CRW-1 до (в) и после (г) испытанной поверхности металла лишь слегка потемнела, на дне сосуда отсутствуют продукты коррозии. Образцы-свидетели имеют места черной налет (рис. 2).



Рис. 2. Вид образцов-свидетелей после коррозионного эксперимента в ингибирующем растворе CRW-0, CRW-1 и в воде р. Иртыш в отсутствие ингибирующего раствора

После коррозионного эксперимента определена средняя скорость коррозии образцов-свидетелей и защитная способность ингибиторов коррозии. Продолжительность коррозионного эксперимента составила 865 ч. По результатам эксперимента средняя скорость коррозии в $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$ стали 17Г1С и защитная способность в % составила:

- вода р. Иртыш – 0,0224 и 0,0;
- CRW-0 0,10 г/дм^3 – 0,0080 и 64,4;
- CRW-1 0,40 г/дм^3 – 0,0051 и 77,3;
- CRW-2 0,10 г/дм^3 – 0,0128 и 42,8;
- CRW-3 0,40 г/дм^3 – 0,0076 и 65,9;
- CRW-4 0,10 г/дм^3 – 0,0244 и -9,1;
- CRW-5 0,40 г/дм^3 – 0,0136 и 39,3.

Из результатов эксперимента видно, что высокую защитную способность и, соответственно, низкую скорость коррозии имеет ингибитор CRW-1 с концентрацией 0,40 г/дм^3 , $Z = 77,3\%$, далее наблюдается уменьшение значений защитной способности ингибиторов для CRW-3 0,40 г/дм^3 , $Z = 65,9\%$ и для CRW-5 0,40 г/дм^3 , $Z = 39,3\%$. Ингибитор коррозии CRW-4 0,10 г/дм^3

проявляет ускоряющее действие на коррозию стали в иртышской воде $Z = -9,1\%$.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведены исследования микробиологических показателей (общее микробное число, сульфатредуцирующие бактерии, сульфитреду-

цирующие клостридии, тионовые бактерии, железокисляющие и марганецокисляющие бактерии) в приготовленных ингибирующих растворах.

Целью исследований являлось определение эффективности влияния ингибиторов коррозии на микробиоценоз исследуемой пробы воды, включающее работы по определению влияния ингибирующих растворов на показатель общей обсемененности пробы воды и эффективность по отношению к коррозионно-опасным микроорганизмам.

Для определения влияния и сравнительного анализа воздействия ингибиторов коррозии на микробиологические показатели в качестве исследуемой среды использованы растворы на основе воды р. Иртыш, в которых концентрация вышеупомянутого ингибитора составляет 0; 1,0; 5,0; 10,0 %.

Микробиологическим показателем, характеризующим загрязненность воды, является общее микробное число (ОМЧ). Данный метод позволяет определить общее количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных бактерий в 1 мл исследуемой воды (КОЕ).

Количественный учет микроорганизмов, присутствующих в пробах, проводили чашечным методом Коха с высевом соответствующего раз-

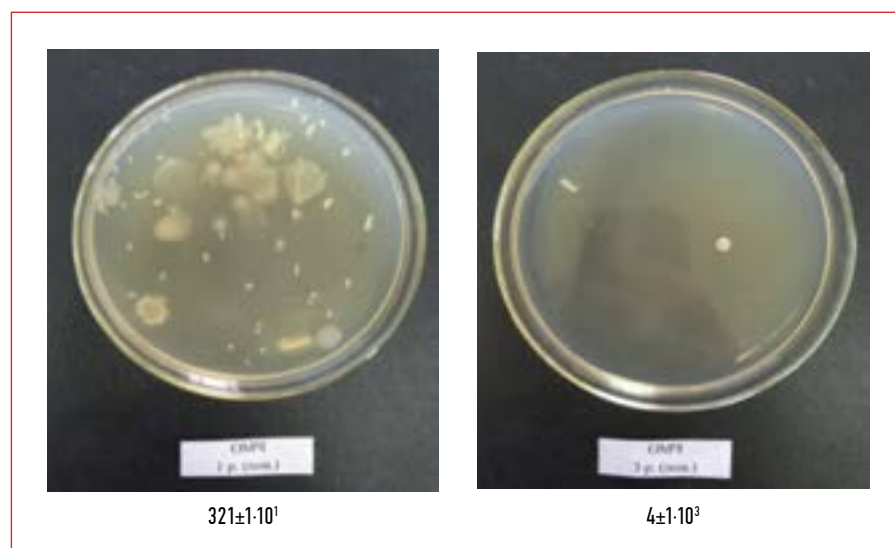


Рис. 3. Определение общего микробного числа в КОЕ/мл, пробы воды на среде МПА

Таблица 1. Определение общей микробной численности в пробе воды после использования ингибиторов коррозии

Варианты	Концентрация ингибитора, %	ОМЧ, КОЕ/мл
Исходная проба воды из р. Иртыш (К)	0	$321 \pm 3 \cdot 10^1$
К + CRW-7	1	$147 \pm 2 \cdot 10^1$
	5	0
	10	0
К + CRW-8	1	$210 \pm 3 \cdot 10^1$
	5	$56 \pm 2 \cdot 10^1$
	10	$3 \pm 1 \cdot 10^1$
К + CRW-9	1	$182 \pm 1 \cdot 10^1$
	5	$34 \pm 1 \cdot 10^1$
	10	0

ведения (10^{-1} – 10^{-5}) в трехкратной повторности в объеме 0,1 мл на чашки Петри с МПА (мясопептонным агаром). После 2 сут инкубирования при 37 °С подсчитывали количество выросших колоний на чашках с учетом разведений.

Таким образом, показатель ОМЧ в пробе составил 321 КОЕ/мл (рис. 3). Это позволило отнести исследуемый образец воды к умеренно загрязненному. Загрязненность воды в месте отбора пробы может быть связана с наличием остатков флоры и фауны, промышленных и бытовых отходов, а также с высокой температурой, являющейся благоприятным фактором для развития и роста микроорганизмов.

Далее проведены исследования влияния описанных ингибирующих растворов на жизнеспособность коррозионно-опасных микроорганизмов, содержащихся в пробе воды.

Эффективность воздействия растворов оценивали по изменению общей микробной обсемененности воды после использования ингибиторов (табл. 1).

Из данных таблицы видно, что применение ингибиторов обеспечивает снижение численности микроорганизмов. При этом лучший результат обеспечивается при использовании ингибитора CRW-7 в 5%-й концентрации.

Эффективность ингибирующих веществ оценивали также по количественному анализу дрожже-

подобных грибов рода *Candida*, которые обнаруживались в пробе воды в количестве $8 \cdot 10^3$. Для этого в воду добавляли ингибиторы в разной концентрации, после чего засекали пробу на среду Сабуро и культивировали при комнатной температуре в течение 3–4 сут. ОМЧ вычисляли из 3-го разведения по общему количеству выросших на среде колоний дрожжей р. *Candida*, выражаемых в КОЕ/мл (рис. 4).

Как видно из диаграммы, при добавлении ингибиторов CRW-7 в концентрации 5%, а также CRW-8, CRW-9 в концентрации 10% жизнеспособность клеток снижалась на 100%.

Далее исследовали ингибирующую способность растворов по отношению к углеводородокисляющим бактериям (УОБ) рода *Pseudomonas* sp., обнаруженным в количестве 10^1 КОЕ/мл воды.

Численность УОБ определяли на минеральной среде после 3 сут инкубирования. Как оказалось, для подавления роста УОБ достаточно было 1%-й концентрации любого из исследуемых растворов. Таким образом, используемые ингибиторы коррозии оказывали высокое подавляющее воздействие на определяемую группу микроорганизмов. Важным этапом исследования было определение изменения

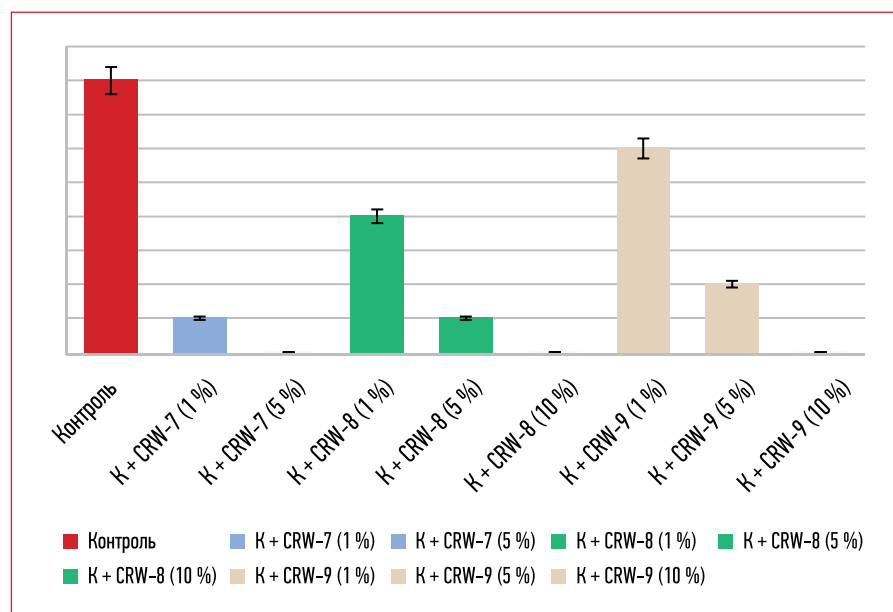


Рис. 4. Общее микробное число плесневых и дрожжеподобных грибов на среде Сабуро после применения ингибиторов коррозии

Таблица 2. Концентрация сульфатов (мг/мл) в среде, образуемых сероокисляющими бактериями

Пробы воды	Концентрация ингибитора, об. %	Время культивирования, сут			
		2	4	6	8
Контроль (К, проба воды № 449)	0	400	1900	3300	4200
К + CRW-7	1	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	10	0	0	0	0
К + CRW-8	1	100	300	800	1000
	5	50	200	600	800
	10	10	100	300	500
К + CRW-9	1	50	200	700	900
	5	20	90	250	500
	10	0	0	0	0

биоокислительной способности железокисляющих бактерий рода *Thiobacillus ferrooxidans*. Обнаруженные в количестве 10^3 КОЕ/мл воды железокисляющие бактерии после применения ингибирующих веществ уменьшались до 10^1 КОЕ/мл.

Анализ сероокисляющей активности микроорганизмов, содержащихся в пробах воды, был основан на изменении цвета среды с малинового на желтый по мере снижения уровня pH изолятами бактерий (в среде также присутствует индикатор). В процессе культивирования цвет среды меняется и начинает постепенно желтеть, соответственно снижается уровень pH.

Колориметрически по интенсивности окраски можно определить содержание серосодержащих компонентов в ней и степень биоокисления субстрата штаммами серобактерий, содержащимися в пробе воды. Для определения биоокислительной активности микроор-

ганизмов были исследованы особенности окисления модельного субстрата (тиосульфата), который вносили в жидкую питательную среду для культивирования бактерий. Рост штаммов на питательной среде с тиосульфатом характеризовался его полной утилизацией с образованием сульфата на 8-е сутки (табл. 2).

Штаммы, содержащиеся в контрольном образце пробы воды, характеризовались большим накоплением сульфата в культуральной жидкости. При этом субстрат не обнаруживался уже на третьи сутки культивирования. Применение ингибиторов коррозии обеспечивало снижение биоокислительной и, соответственно, коррозионной активности штаммов. Наиболее эффективное воздействие оказывал ингибитор CRW-7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы ингибиторы коррозии в различных концентрациях, полученные данные показали высокую

эффективность применяемого ингибирующего раствора в межтрубном пространстве подводного перехода нефтепровода, в диапазоне концентраций ингибитора от 0,10 до 0,40 г/дм³, защитная способность достигает 77,3 %.

Показана коррозионная безопасность воды р. Иртыш по отношению к металлу по показателям общей микробной численности, а также количеству углеводородокисляющих, железокисляющих, аммонифицирующих бактерий и дрожжеподобных грибов, присутствующих в пробе в пределах допустимых значений. В пробе воды р. Иртыш обнаружено 321 КОЕ в 1 мл воды. Применение ингибиторов коррозии в зависимости от концентрации способствует полному (до 0 КОЕ/мл) и значительному (до 3–210 КОЕ/мл) снижению численности микроорганизмов, жизнедеятельность которых может вызывать снижение защитных свойств ингибирующего раствора.

Литература:

1. СТ АО 38440351-4.011-2008. Магистральные нефтепроводы. Подводные переходы. Технические требования.
2. ПСТ РК 42-2015. Магистральные нефтепроводы. Техническая эксплуатация.
3. Бородавкин П.П., Березин В.Л., Шадрин О.Б. Подводные трубопроводы. М.: Недра, 1979. С. 5–20.
4. Semenov S.A., Gumargaliev K.Z., Zaikov G.E. Biodegradation and durability of materials under the effect of microorganisms. Utrecht, VSP International Science Publ., 2003, 199 pp.
5. Little B.J. and Lee J.S. Microbial Influenced Corrosion. John Wiley & Sons Inc., Publication, 2007.
6. Турдыматов А.А., Абдрахманов Р.Н., Егоров А.М. Ингибиторы коррозии промысловых трубопроводов, классификация, оценка эффективности // Экспертиза промышленной безопасности и диагностика опасных производственных объектов. 2016. Т. 7. № 1. С. 172–176.