

## ПОДАВЛЕНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ БИОПРЕПАРАТОМ БАКТЕРИОФАГОВ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИХ БАКТЕРИЙ *DESULFOVIBRIO DESULFURICANS* В УСЛОВИЯХ МОДЕЛИ, ИМИТИРУЮЩЕЙ ЭКСПЛУАТАЦИЮ НЕФТЕПРОВОДОВ

**Карамышева Наталья Николаевна\***, ассистент кафедры «Микробиология, вирусология, эпизоотология и ветеринарно-санитарная экспертиза»

**Васильев Дмитрий Аркадьевич\***, доктор биологических наук, профессор кафедры «Микробиология, вирусология, эпизоотология и ветеринарно-санитарная экспертиза»

**Семёнов Александр Михайлович\*\***, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова\*\*, 119992, г. Москва

**Золотухин Сергей Николаевич\***, доктор биологических наук, профессор кафедры «Микробиология, вирусология, эпизоотология и ветеринарно-санитарная экспертиза»

**Морозов Александр Викторович\***, кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение и технология машиностроения»

**Игнатов Алексей Леонидович\***, кандидат биологических наук, доцент кафедры «Биология, химия, технология хранения и переработки продукции растениеводства»

ФГБОУ ВПО «Ульяновская ГСХА им. П.А. Столыпина»\*

432017, г. Ульяновск, бульвар Новый Венец, 1; e-mail: Natali – kar@inbox.ru

**Ключевые слова:** Биологическая коррозия, *Desulfovibrio desulfuricans*, биопрепарат бактериофага, металлографическая оценка, скорость коррозии, эффективность биопрепарата.

Включение в состав технологической воды биопрепарата бактериофага *Desulfovibrio desulfuricans* позволяет уменьшить степень биологической коррозии металла.

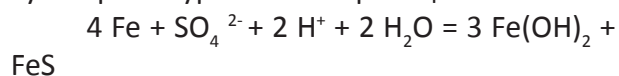
### Введение

Коррозия стали приводит к выходу из строя металлических сооружений, нанося огромный экономический ущерб нефтедобывающей промышленности, а также может привести к загрязнению нефтепродуктами окружающей среды из-за разрушений системы трубопровода [1].

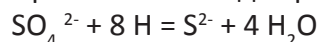
Основными возбудителями анаэробной коррозии стали в условиях нефтедобычи являются сульфатредуцирующие бактерии рода *Desulfovibrio*, восстанавливающие сульфаты до сероводорода [9]. Биологическая коррозия этого типа, как правило, является вторичным процессом и развивается вслед за обычной электрохимической коррозией. При этом в трубопроводах нефтяной промышленности создаются благоприятные анаэробные условия для развития суль-

фидредуцирующих бактерий.

Процесс микробиологической коррозии с участием сульфатредуцирующих бактерий *Desulfovibrio desulfuricans* выражается суммарным уравнением реакции:



При этом на катоде протекает реакция:



Ферментативный процесс переноса электронов в этой реакции с участием сульфатредуцирующих бактерий идет в 19,5 раза быстрее, чем при обычной коррозии, поэтому катодная деполяризация протекает чрезвычайно интенсивно и скорость процесса коррозии интенсивно возрастает [2, 10].

Для снижения контаминации этими микроорганизмами нефти и воды, используемой для ее добычи, используют различ-

ные химические соединения [1,3], которые также являются экологически опасными препаратами.

Целью нашего исследования было определение влияния полученного нами биопрепарата бактериофагов сульфатредуцирующих бактерий [5, 6, 7, 8], на степень коррозии металла.

Исходя из цели, были поставлены следующие задачи:

- определить тип коррозии образцов стали, степень и глубину коррозионного поражения при воздействии на них бактерий вида *D. desulfuricans*:

- изучить влияние селекционированных нами бактериофагов на выявленные коррозионные изменения.

### **Материалы и методы**

Штаммы бактерий вида *D. desulfuricans*; бактериофаги Ddu 48 –УГСХА и Ddr 57 –УГСХА; образцы стали, используемой в нефтяной промышленности, для изготовления нефтепроводов; жидкая среда Постгейта В.; термостат на 30°C.

Модель для изучения процесса коррозии в присутствии и отсутствии бактериофагов Ddu 48 –УГСХА и Ddr 57 –УГСХА, в среде с содержанием бактерий вида *D. desulfuricans*.

Метод металлографический оценки коррозионных поражений поверхности металла позволяет определить тип коррозии, распределение коррозионного поражения в металлах с помощью сравнения с соответствующими типовыми формами, а также измерения глубины коррозионного поражения на металлографическом шлифе.

Образцы стали насосно-компрессорной трубы вырезали размером 2x1,5 см, шлифовали и полировали до 12 класса чистоты. Маркировка образца – по ГОСТ 9.905.

В ходе эксперимента были имитированы приблизительные условия эксплуатации нефтепроводов в 4 видах коррозионной среды с присутствием активных коррозионных агентов, представленных бактериями вида *D. desulfuricans*, в их отсутствие и с добавлением биопрепаратов бактериофага. В качестве контроля были созданы условия без дополнительных факторов коррозии: металл

находился в водно-нефтяной среде в соотношении 1:1 – 100 мл воды и 100 мл нефти – 1 коррозионная среда. Вторая коррозионная среда содержала 50 мл четырехсуточной культуры бактерий вида *D. desulfuricans*, 50 мл воды и 100 мл нефти. Ёмкости с третьей коррозионной средой содержали 50 мл четырехсуточной культуры бактерий вида *D. desulfuricans*, 50 мл бактериофага Ddu 48 –УГСХА титр  $10^8$  и 100 мл нефти, ёмкости с четвертой – 50 мл четырехсуточной культуры бактерий вида *D. desulfuricans*, 50 мл бактериофага Ddr 57 –УГСХА титр  $10^9$  и 100 мл нефти. Опыт ставили в трехкратной повторности. В ёмкости с коррозионными средами были внесены образцы металла и помещены в термостат при температуре 30°C на 20 дней.

Дальнейшие исследования включали в себя определение и оценку типа коррозии, формы коррозионного поражения и его распределения в металле. Для этого изготавливали шлифы и под микроскопом, в отраженном свете, изучали профиль коррозионной поверхности на металлографическом шлифе при увеличении в 100 раз. При определении типа коррозии учитывали изменение формы поверхности после коррозионного испытания. Глубину коррозионного поражения определяли на металлографическом шлифе с помощью окулярной шкалы и микрометрического винта микроскопа, по разности толщины металла участка поверхности шлифа, подвергшегося коррозии, и участка поверхности, незначительно разрушенного коррозией.

### **Результаты исследований**

Как видно на рисунке 1, на поверхности контрольного образца развивается сплошная (равномерная) коррозия, тогда как в среде нефть-вода с присутствием бактерий вида *D. desulfuricans* можно наблюдать коррозию пятнами, то есть образуются углубления неправильной формы различного размера (рис. 2). Коррозионные пятна неравномерно распределены по поверхности металла, их глубина достигает 2 мкм. В среднем 55,3% площади поверхности стали поражены этим видом коррозии.

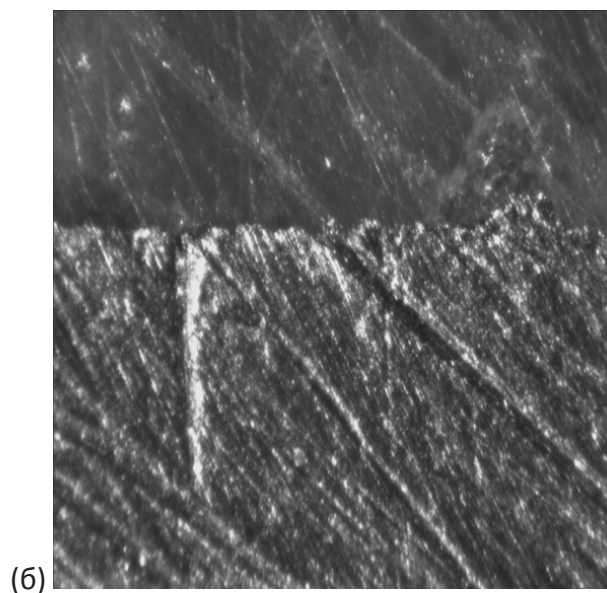
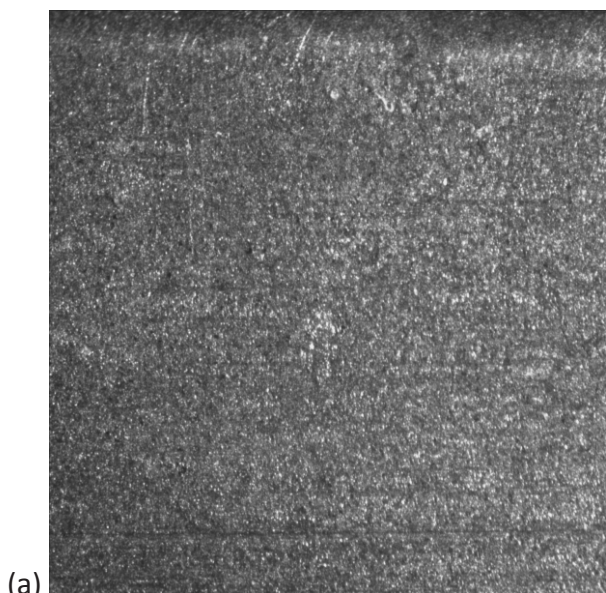


Рис. 1. Поверхность стали (а) и поперечный разрез образца (б) после коррозии в среде нефть – вода x 100 (контроль)

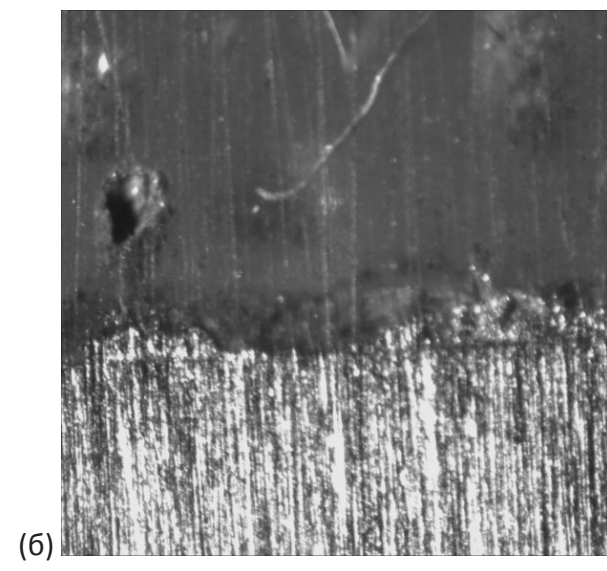
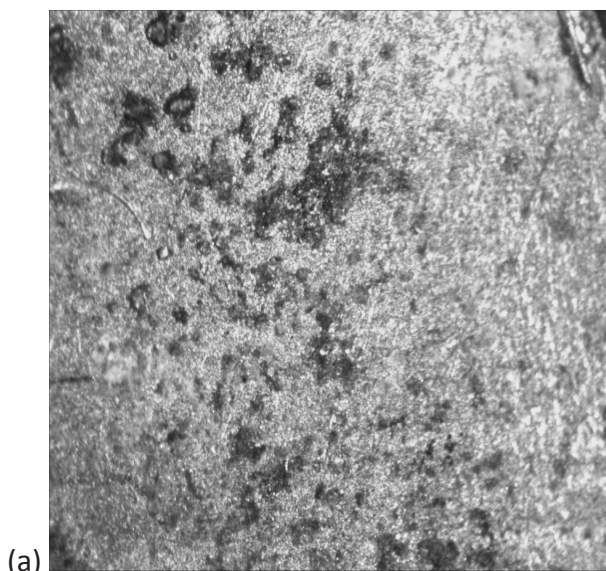


Рис 2. Поверхность стали (а) и поперечный разрез образца (б) после коррозии в среде нефть–вода в присутствии бактерий вида *D. desulfuricans* x 100, стрелкой отмечены коррозионные углубления

На рисунке 3 представлена поверхность стали в среде нефть-вода в присутствии бактерий вида *D. desulfuricans* и бактериофага Ddu 48 –УГСХА, наблюдается равномерная коррозия и незначительные поражения пятнами – площадь поражения составляет 12,0%.

Сходная картина наблюдается в случае коррозионного процесса в присутствии бактериофага Ddr 57 –УГСХА, где площадь поражения пятнами составляет 10,7% при их

незначительной глубине.

Результаты испытаний образцов стали отражены в таблице 1. Опыт был смоделирован в трёхкратной повторности, в таблице отражены среднестатистические данные полученных результатов.

Скорость коррозии ( $V_k$ ) вычисляли по формуле:

$$V_k = (m_1 - m_2) / \times S \times t, \text{ где}$$

$V_k$  - показатель коррозии массы, г/ ( $m^2 \cdot ч$ );

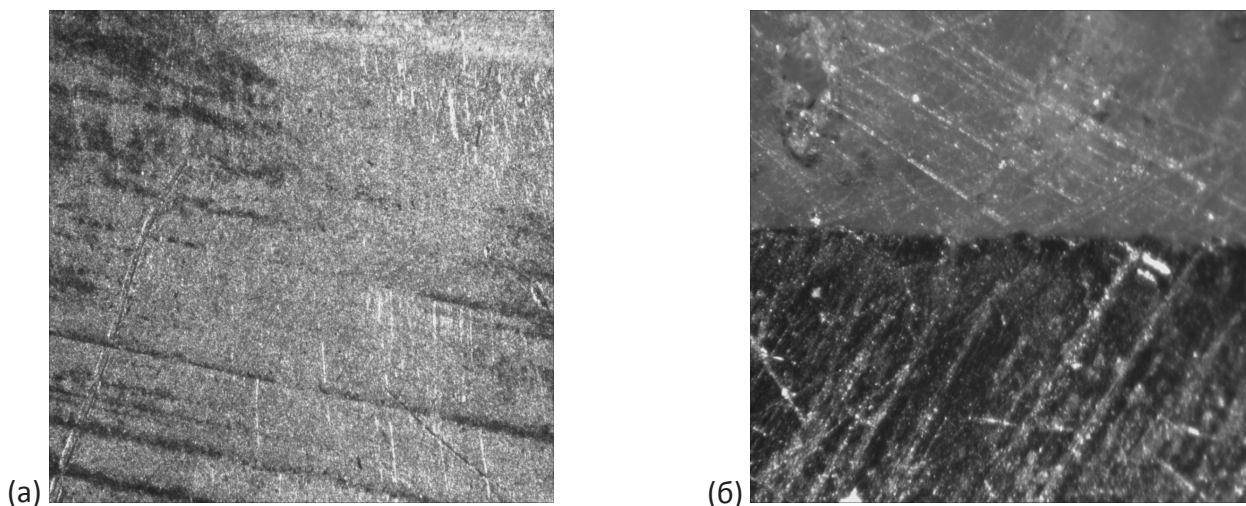


Рис. 3. Поверхность стали (а) и поперечный разрез образца (б) после коррозии в среде нефть – вода, СРБ, бактериофаг Ddu 48-УГСХА x 100

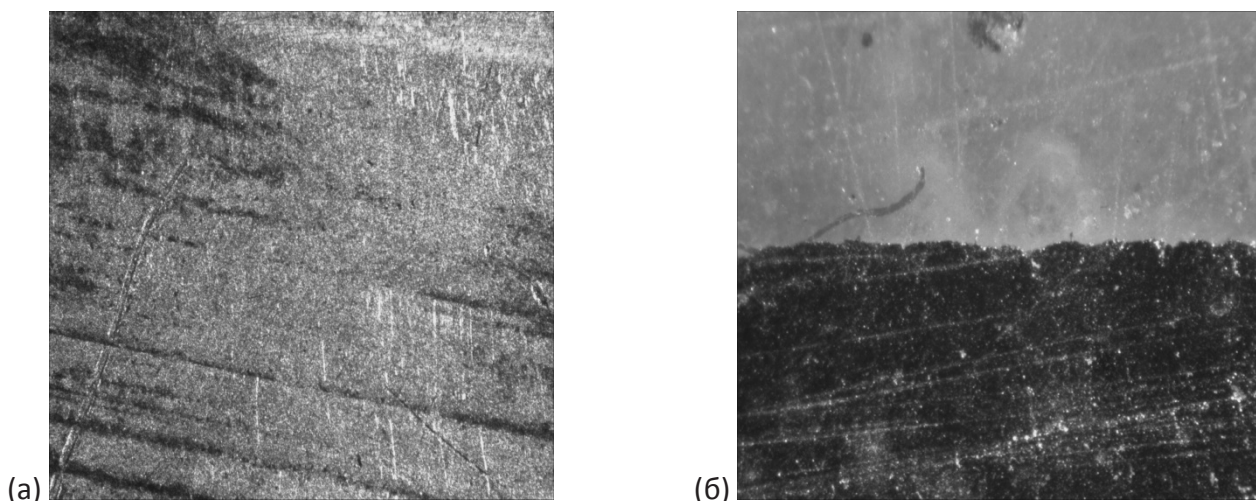


Рис. 4. Поверхность стали (а) и поперечный разрез образца (б) после коррозии в среде нефть – вода, СРБ, бактериофаг Ddr 57-УГСХА x 100

$m_1$  - начальная масса образца, г;  
 $m_2$  - масса образца после испытаний, г;  
 $S$  - площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;  
 $t$  - время испытаний, ч.

(W.P. Iverson, 1972)

Защитную эффективность биопрепарата от биологической коррозии ( $Z$ , %) определяли, согласно ГОСТ 9.506-87, по скорости коррозии (г/м<sup>2</sup>·ч<sup>-1</sup>) образцов в среде без биопрепарата ( $V_{ко}$ ) и в той же среде, содержащей биопрепарат для защиты от коррозии ( $V_{ки}$ ), по формуле:

$$Z = (V_{ко} - V_{ки}) / V_{ко} \times 100\%$$

(К.А.Мудрецова-Висс, 1978)

При расчете скорости коррозии относительная ошибка измерений не превышает

3%. Время испытаний  $t$  (ч) составило 240 ч. Площадь поверхности ( $S$ ) испытываемых образцов 0,003 м<sup>2</sup>.

Согласно ГОСТ 9.506-87 реагенты, показавшие при испытаниях в водно-нефтяной эмульсии защитный эффект не менее 90%, при испытаниях в водной части водно-нефтяной среды не менее 80%, могут быть рекомендованы к стендовым испытаниям.

#### Выводы

В результате проверки бактериофагов Ddu 48 –УГСХА и Ddr 57 –УГСХА на степень защиты металлических поверхностей было выявлено:

- поверхность насосно-компрессорных труб, используемых в нефтедобывающей

## Результаты испытаний образцов стали

№	Коррозионная среда	Потери массы образца ( $m_1 - m_2$ ), (г)	Скорость коррозии $V_k$ г/м <sup>2</sup> ·ч	Эффективность Z (%)
1	№1 нефть-вода (контроль)	0,002 ± 0,0002	0,0103 ± 0,0007	-
2	№ 2 нефть-вода - <i>D. desulfuricans</i>	0,006 ± 0,0002	0,0311 ± 0,0012	-
3	№ 3 нефть-вода - <i>D. desulfuricans</i> -бактериофаг Ddu 48 –УГСХА	0,001 ± 0,0001	0,0050 ± 0,0005	97,4
4	№ 4 нефть-вода - <i>D. desulfuricans</i> -бактериофаг Ddr 57 –УГСХА	0,0011± 0,0001	0,0053 ± 0,0006	98,7

промышленности, подвергается двум видам коррозии – равномерной и неравномерной;

- введение бактериофагов Ddu 48 –УГСХА и Ddr 57 –УГСХА в нефтеводную среду, содержащую СРБ, приводит к значительному снижению неравномерной коррозии на 97,4% и 98,7% соответственно;

- указанные бактериофаги подавляют активность СРБ вида *Desulfovibrio desulfuricans*;

## Библиографический список

1. Агаев, Н.М. Влияние сульфатвосстанавливающих бактерий на коррозию стали и методы защиты / Н.М. Агаев, И.А. Мамедов, Р.Р. Мамедова [и др.] // Защита металлов. 1977. Т. 13 №4. С.445-448.
2. Андреева, А. Ф. Визначення швидкості корозії металевих тонкоплівкових матриць під впливом сульфатвідновлювальних бактерій / А.Ф. Андреева, А.М. Касумов, Л.М. Пуріш, Д.Р. Абдуліна // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2008. №. 17. С. 155—162.
3. ГОСТ 9.506 – 87 Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах / Методы определения защитной способности.
4. Мудрецова-Висс, К.А. Микробиология, санитария и гигиена / К.А. Мудрецова-Висс / М.: Деловая литература, 2001. - 378 с.
5. Карамышева, Н.Н. Разработка параметров ПЦР для идентификации *Desulfovibrio desulfuricans* / Н.Н. Карамышева, Д. А. Васильев, А. М. Семёнов, [и др.] // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. 2012. № 2 (18). С. 45-49.
6. Карамышева, Н.Н. Культивирование сульфатредуцирующих бактерий на плотных средах / Н.Н. Карамышева, Д.А. Васильев, А.Г. Шестаков // Актуальные вопросы микробиологии, вирусологии, эпизоотологии и биотехнологии: Материалы III-й Международной научно-практической конференции молодых учёных Молодёжь и наука XXI века, Ульяновск, 2010. Т. 3. С. 30.
7. Карамышева, Н.Н. Применение электрофореза геномной ДНК бактерии *Desulfovibrio desulfuricans* для индикации профага бактериальной клетки / Н.Н. Карамышева, Д.А. Васильев, А.В. Мاستиленко [и др.] // Аграрная наука и образование на современном этапе развития: опыт, проблемы и пути решения: материалы междунар. науч. практ. конф. Ульяновск, 2012. Т. 3. С. 30.
8. Карамышева, Н.Н. Выделение профага бактерий *Desulfovibrio desulfuricans* методом индукции рентгеновским облучением / Н.Н. Карамышева, Д.А. Васильев, [и др.] // Аграрная наука и образование на современном этапе развития: опыт, проблемы и пути решения: материалы междунар. науч. практ. конф. Ульяновск, 2012. Т. 3. С. 45.
9. Mehanna, M. Role of direct microbial electron transfer in corrosion of steels / M. Mehanna, R. Basseguay, M.-L. Delia, A. Bergel // Electrochem. Commun. 2009. 11. P. 568-571.
10. Iverson, W.P. Biological corrosion / W.P. Iverson // Adv. Corros. Sci. And Technol. 1972. Vol. 2. P. 1-42.