

С.А. АЙТКЕЛЬДИЕВА, Л.Г. ТАТАРКИНА, А.А. КУРМАНБАЕВ, Г.Б. БАЙМАХАНОВА,
А.М. НУРМУХАНБЕТОВА

РГП «Институт микробиологии и вирусологии» КН МОН РК, г. Алматы

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИЙНО-ОПАСНОЙ МИКРОФЛОРЫ В ГРУНТАХ ОКОЛОТРУБНОГО ПРОСТРАНСТВА НЕФТЕПРОВОДА «КАРАКОИН- ШЫМКЕНТ»

Аннотация

Проведен сравнительный микробиологический анализ образцов грунта, отобранных в 6 точках на протяжении нефтепровода «Каракоин-Шымкент» с целью определения коррозионно-опасной микрофлоры (сульфатредуцирующие, денитрифицирующие, железо- и марганец-окисляющие и тионовые бактерии). В образце грунта, отобранного возле трубы с нарушением изоляционного покрытия (участок №2), наблюдается увеличение количества денитрифицирующих микроорганизмов и представителей рода тионовых бактерий *Thiobacillusferrooxidans*, что может свидетельствовать о начале процессов коррозии. Отмечено высокое содержание сульфатредуцирующих и марганец-окисляющих бактерий на участке № 6.

Ключевые слова: коррозия, биокоррозия, трубопровод, коррозионно-опасные микроорганизмы.

Биокоррозия наносит огромный ущерб народному хозяйству, в частности, нефтяной промышленности в результате безвозвратных потерь металла, преждевременного выхода из строя оборудования и коммуникаций, а также аварийных выбросов нефти и нефтепродуктов. Известны случаи разрушения от биокоррозии бензиновых насосов, бензиновых и нефтяных резервуаров. Деятельностью микроорганизмов, по мнению ряда авторов, может быть обусловлено от 50 до 80% коррозионных повреждений трубопроводов [1,2]. Наиболее часто коррозию металлов связывают с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) родов *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum*, повышающих агрессивность грунта и грунтовых вод в результате продуцирования H_2S , тионовых бактерий рода *Thiobacillus*, окисляющих серу и ее соединения до серной кислоты; железобактерий родов *Callionella* и *Sperotilus*, окисляющих закисное железо до окисного, а также денитрифицирующих бактерий, которые в результате своей жизнедеятельности продуцируют CO_2 , NH_3 и органические кислоты, вызывающие электрохимическую коррозию. [3-5].

Целью исследования являлся анализ образцов грунта околотрубного пространства нефтепровода «Каракоин-Шымкент» на наличие коррозионно-опасной микрофлоры.

Материалы и методы

Объектами исследований служили образцы грунта, отобранные с 6 участков на протяжении магистрального нефтепровода «Каракоин-Шымкент» в точках: 1 - 1284 км; 2 - 1554,2 км; 3 - 1554,7 км; 4 - 1556,5 км; 5 - 1582 км; 6 – 1617 км. Трубы нефтепровода выполнены из стали 17Г1С. Точечные пробы отбирали почвенным буром на пробной площадке по горизонтам методом конверта. Объединенную пробу составляли путем смешивания пяти точечных проб, отобранных на одной площадке.

Сульфатредуцирующие бактерии выделяли на среде Постгейта В, денитрификаторы – на среде Гильтая, железоокисляющие и марганец окисляющие микроорганизмы – на среде Захаровой-Парфеновой, *Thiobacillus thioparus* – на среде Бейеринка, *Thiobacillus thiooxidans* – на среде Ваксмана, *Thiobacillus ferrooxidans* – на среде 9К [6,7].

Результаты и обсуждение

В результате исследования отобранных проб грунта было определено наличие таких коррозионно-опасных групп микроорганизмов, как денитрифицирующие, тионовые, СРБ, железокисляющие и марганецкисляющие. Полученные результаты приведены в таблице.

Сульфатредуцирующие бактерии вызывают коррозию в процессах катодной деполаризации железа, которая увеличивает его растворимость. Значительная коррозия (более 200 г/м² металла за 2 недели) может происходить тогда, когда количество бактерий составляет 1000-10000 кл/мл, при этом повреждения металла, вызываемые СРБ, имеют вид глубоких лагун [8,9]. По полученным данным можно сказать, что в основном количество СРБ в исследуемых образцах исчисляется десятками. В образце № 1 сульфат редуцторы не обнаружены, а в образце № 6 их количество составило 9500 кл/г почвы.

Таблица - Количественный учет коррозионно-опасных микроорганизмов в образцах грунта с различных участков нефтепровода «Каракоин-Шымкент»

Группы микроорганизмов	Единица измерения	Количество микроорганизмов в различных образцах грунта					
		1	2	3	4	5	6
Денитрифицирующие	НВЧ кл/г	$2,5 \times 10^2$	$1,3 \times 10^4$	$2,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$	$6,0 \times 10^3$	$6,0 \times 10^3$
<i>Thiobacillus thioparus</i>	НВЧкл /г	$2,5 \times 10^1$	$2,5 \times 10^1$	$2,5 \times 10^2$	-	$2,5 \times 10^1$	-
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	НВЧкл /г	$2,5 \times 10^2$	-	$2,5 \times 10^2$	-	-	-
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	НВЧкл /г	-	$2,5 \times 10^5$	$2,5 \times 10^3$	-	$2,5 \times 10^1$	-
СРБ	НВЧ кл/г	-	$4,5 \times 10^1$	$4,5 \times 10^1$	$4,5 \times 10^1$	$4,5 \times 10^1$	$9,5 \times 10^3$
Железо-окисляющие	КОЕ/ г	$(2,90 \pm 0,7) \times 10^2$	$(1,76 \pm 0,56) \times 10^3$	$(3,87 \pm 2,6) \times 10^2$	$(1,71 \pm 0,55) \times 10^3$	$(2,60 \pm 0,7) \times 10^3$	-
Марганец-окисляющие	КОЕ/г	$(1,26 \pm 0,1) \times 10^5$	$(6,02 \pm 1,0) \times 10^3$	$(7,95 \pm 1,2) \times 10^3$	$(3,45 \pm 0,8) \times 10^3$	$(7,45 \pm 1,2) \times 10^4$	$(1,15 \pm 0,1) \times 10^4$

Коррозирующая способность денитрифицирующих микроорганизмов в ряде случаев может быть выше, чем СРБ. Значительная коррозия оборудования происходит тогда, когда количество денитрифицирующих бактерий составляет от 1000 до 10000 кл/мл. Разрушаться может более 330 г/м² металла за 2 недели [8]. По полученным данным, денитрифицирующих микроорганизмов больше всего в образце № 2 - 13000 кл/1г почвы. А наименьшее их количество (250 кл/1г почвы) отмечено в образце №1.

Представители тионовых бактерий являются активными агентами микробной коррозии металлов. Участие этих бактерий заключается в метаболическом продуцировании избытка ионов водорода, т.е. создании кислых сред [9,10]. Однако роль тионовых бактерий, как фактора коррозии, заключается не только в образовании серной кислоты, являющейся электролитом. К примеру, *T.ferrooxidans* сокиляет закисное железо до окисного, которое является очень агрессивным по отношению к металлическим сооружениям, поскольку выступает как активный окислитель [11]. В ходе проведенных исследований выявлено, что представители рода *Thiobacillus* в незначительном количестве встречаются во всех образцах, кроме образцов № 4 и 6. Однако в образце № 2 отмечается значительное увеличение количества клеток *Thiobacillus ferrooxidans* - до 250000кл/1г почвы.

Благодаря росту железобактерий на поверхности трубы образуются каверны и таким образом создаются дифференцированно аэрируемые ячейки, в которых вентилируемые участки имеют более высокий потенциал и функционируют как катод; менее аэрируемые участки под каверной действуют как анод. Очевидно, что в коррозионной деятельности железобактерий немаловажна также их каталазная активность и увеличение скорости коррозии за счёт продукта метаболизма – перекиси водорода. [12,13]. По результатам, приведенным в таблице, можно сказать, что во всех образцах присутствуют марганец-окисляющие микроорганизмы и наибольшее их количество (126000кл/1г почвы) - в образце №1. Железоокисляющие микроорганизмы не выявлены в образце № 6, в остальных образцах их количество варьировало от 290кл/1г почвы в образце №1 до 2600 в образце № 5.

Таким образом, на основании полученных результатов, можно сделать вывод об увеличении количества денитрифицирующих микроорганизмов и представителей рода тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* на участке № 2, где обнаружено нарушение целостности обмотки. Эти данные могут свидетельствовать о начале коррозионных процессов на данном участке. Также, принимая во внимание высокое содержание СРБ и марганец-окисляющих бактерий на участке № 6, можно сказать, что при создании определенных условий высока вероятность активных коррозионных процессов.

Литература:

- 1 <http://stroika.biz.ua/articles/819/>
- 2 <http://voda.na.by/index.files/14.htm>
- 3 Айткельдиева С.А. Роль микроорганизмов в коррозии металлов // Биотехнология. Теория и практика. - 2002.- №1 -С.90-98.
- 4 Тесля Б.М., Бурлов В.В., Чупарева И.Е. Исследование влияния микробиологического фактора на коррозию металлов и охлаждающих оборотных водах НПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия. М: Химия, 1984.- №7.- С.31-33.
- 5 Притула В.В., Сапожникова Г.А., Могильницкий Ф.М., Агеева И.И. Защитный потенциал СтЗ в жидких культурах почвенных микроорганизмов // Защита мет.-1987.-Т.23, №1.- С.171-173.
- 6 Захарова Ю.Р., Парфенова В.В. Метод культивирования микроорганизмов, окисляющих железо и марганец в донных отложениях озера Байкал. // Известия РАН. Сер. Биологическая.- 2007.-№3.- С. 290-295.
- 7 Кузнецов С.И., Романенко В.И. Микробиологическое изучение внутренних водоемов (лабораторное руководство).- Ленинград, 1963.- 130 с.
- 8 Кармалов А.И. , Филимонова С.В. Анализ причин кольматации и коррозии оборудования водозаборных скважин в условиях повышенной техногенной нагрузки // Водоснабжение и санитарная техника.- 2011.- Ч.1, №9.- С.16-22.
- 9 Miller J., King R. Biodeterioration of metals // MADM.-1975.-Vol.36. –P.83-103.
- 10 Lam A., Headon A., Dautovich D. Bacterial corrosion studies at Ontario hydro // CIM Bull.- 1984.- Vol.77.- P.77-100.
- 11 Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд.- М.: Наука, 1972. - 247с.
- 12 Андреюк Е.А., Козлова И.А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. – Киев: Наукова думка, 1977. - 164с.
- 13 <http://wwtec.ru/index.phpid=418>

Түйін

С.А. АЙТКЕЛЬДИЕВА, Л.Г. ТАТАРКИНА, А.А. КУРМАНБАЕВ, Г.Б. БАЙМАХАНОВА,
А.М. НУРМУХАНБЕТОВА

РМК «Микробиология және вирусология институты» ҚР БҒМҒК, Алматы қ.

«ҚАРАҚОЙЫН-ШЫМКЕНТ» МҰНАЙҚҰБЫР КЕҢІСТІГІНІҢ ҚҰБЫР МАҢЫ ТОПЫРАҒЫНДАҒЫ КОРРОЗИЯЛЫҚ ҚАУІПТІ МИКРОФЛОРАНЫ АНЫҚТАУ

Коррозиялық-қауіпті микрофлораны (сульфатредуциялаушы, денитрификациялаушы, темір және марганец тотықтырушы және тион бактериялары) анықтау мақсатында «Қарақойын-Шымкент» мұнайқұбыр бойынан 6 нүктеде алынған топырақ үлгілеріне салыстырмалы микробиологиялық талдау жүргізілді. Изоляциялық жабындысы бұзылған құбыр маңынан алынған топырақ үлгісінде (№2 бөлімше) денитрификациялаушы микроорганизмдер мен тион бактериялар *Thiobacillus ferrooxidans* түрі өкілдерінің санының артқандығы байқалып, коррозия үрдісінің басталғандығына дәлел бола алады. №6 бөлімшеде сульфатредуциялаушы және марганец тотықтырғыш бактериялардың жоғары мөлшері белгіленді.

Кілт сөздері: коррозия, биокоррозия, құбыр, коррозиялық-қауіпті микроорганизмдер

S.A. AITKELDIYEVA, L.G. TATARKINA, A.A. KURMANBAYEV, G.B.
BAIMAKHANOVA, A.M. NURMUHANBETOVA

Institute of Microbiology and Virology CS MES RK, Almaty

DETERMINATION OF CORROSION-HAZARDOUS MICROFLORA IN GROUND OF NEAR-PIPE SPACE OF THE “KARAKOIN-SHYMKENT” PIPELINE

Summary

A comparative microbiological analysis of ground samples taken in 6 points along the “Karakoin-Shymkent” pipeline was carried out to determine the corrosion-hazardous microflora (sulfate-reducing, denitrifying, iron- and manganese-oxidizing and thiobacteria). In the soil sample taken near the pipe with insulation coating disturbance (segment No. 2), an increase in the number of denitrifying microorganisms and *Thiobacillus ferrooxidans*, members of the genus *Thiobacillus*, was observed, which may indicate the beginning of the corrosion processes. The high content of sulfate-reducing and manganese-oxidizing bacteria in the segment No. 6 was recorded.

Key words: corrosion, biocorrosion, pipeline, corrosion-hazardous microorganisms.

Biocorrosion causes great damage to the national economy, particularly, the oil industry, as a result of irrecoverable metal losses, premature failure of equipment and communications, as well as accidental releases of oil and oil products. There are cases of biocorrosion damage of gasoline pumps, petrol and oil tanks. According to some authors [1, 2], from 50 to 80 % of pipeline corrosion damage may be due to the microorganism activity. Metal corrosion is most commonly associated with the activity of sulfate-reducing bacteria (SRB) of genera *Desulfovibrio* and *Desulfotomaculum* that increase the aggressiveness of the ground and groundwater as a result of H₂S production, thiobacteria of the genus *Thiobacillus*, oxidizing sulfur and its compounds to sulfuric acid, and iron bacteria of genera *Sallionella* and *Sperotilus*, oxidizing ferrous iron to the ferric form, as well as denitrifying bacteria which as a result of their vital activity produce CO₂, NH₃, and organic acids provoking electrochemical corrosion. [3-5].

The aim of this study was to analyze ground samples of near-pipe space of the “Karakoin-Shymkent” pipeline for the presence of corrosion-hazardous microflora.

Materials and Methods

Objects of study were ground samples taken from 6 segments along the oil-trunk pipeline “Karakoin-Shymkent” in points: 1 – 1,284 km; 2 - 1,554.2 km; 3 – 1,554.7 km; 4 – 1,556.5 km; 5 – 1,582 km; 6 – 1,617 km. Pipes of the pipeline are made of steel 17G1C. Point samples were taken using the soil corer in the sample plot along the horizons by the envelope method. The combined sample was composed by mixing five point samples taken from the same area.

Sulfate-reducing bacteria were isolated on Postgate medium B, denitrifiers - on Guilty medium, iron- and manganese-oxidizing microorganisms - on Zakharova-Parfionova medium, *Thiobacillus thioparus* - on Beijerinck medium, *Thiobacillus thiooxidans* – on Waxman medium, *Thiobacillus ferrooxidans* - on 9K medium [6, 7].

Results and Discussion

As a result of studying selected ground samples, the presence of corrosion-hazardous groups of microorganisms was established, including denitrifying, thiobacteria, SRB, and iron- and manganese-oxidizing. The results are shown in the Table.

Sulfate-reducing bacteria cause corrosion in the processes of cathodic depolarization of iron, which increases its solubility. Significant corrosion (more than 200 g/m² of metal per 2 weeks) may occur when the bacterial count comes to 1,000-10,000 cells/ml, at that a metal damage caused by SRB have a form of deep lagoons [8, 9]. From the data obtained we can say that in general, the number of SRB in the investigated samples is estimated by tens. In the sample 1, sulfate reducers were not found, and in the sample 6 their number made up 9,500 cells per 1 g of soil.

Table - Quantitative calculation of the corrosion - dangerous microorganisms in the samples soil from the different segments oil-trunk pipeline “Karakoin-Shymkent”

Group of the micro-organisms	Unit of measurement	Quantity of the microorganisms in the different samples soil					
		1	2	3	4	5	6
Denitrifying	MPV cell/g	2,5×10 ²	1,3×10 ⁴	2,5×10 ³	2,5×10 ³	6,0×10 ³	6,0×10 ³
<i>Thiobacillus thioparus</i>	MPV cell/g	2,5×10 ¹	2,5×10 ¹	2,5×10 ²	-	2,5×10 ¹	-
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	MPV cell/g	2,5×10 ²	-	2,5×10 ²	-	-	-
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	MPV cell/g	-	2,5×10 ⁵	2,5×10 ³	-	2,5×10 ¹	-
Sulfate-reducing	MPV cell/g	-	4,5 ×10 ¹	4,5×10 ¹	4,5×10 ¹	4,5×10 ¹	9,5×10 ³
Iron-oxidizing	CFU/g	(2,90±0,7) ×10 ²	(1,76±0,56) ×10 ³	(3,87±2,6) ×10 ²	(1,71±0,55) ×10 ³	(2,60±0,7) ×10 ³	-
Manganese-oxidizing	CFU/g	(1,26±0,1) ×10 ⁵	(6,02±1,0) ×10 ³	(7,95±1,2) ×10 ³	(3,45±0,8) ×10 ³	(7,45±1,2) ×10 ⁴	(1,15±0,1) ×10 ⁴

Corrosive ability of denitrifying microorganisms in a number of cases may be higher than that of SRB. Significant equipment corrosion occurs when the number of denitrifying bacteria is from 1,000 to 10,000 cells/mL. More than 330 g/m² of metal may be damaged within 2 weeks [8]. The obtained results revealed that the most number of denitrifying microorganisms was recorded in the sample 2 – 13,000 cells per 1 g of soil. And the minimum number (250 cells per 1 g of soil) was observed in the sample 1.

The members of thiobacteria are active agents of microbial metal corrosion. The involvement of these bacteria consists in the metabolic production of excess of hydrogen ions, i.e. creating acidic environment [9, 10]. However, the role of thiobacteria as a corrosion factor is not only in the formation of sulfuric acid, which is an electrolyte. For example, *T. ferrooxidans* oxidizes ferrous iron to ferric form, which is very aggressive in relation to metallic structures, since acts as an active

oxidizing agent [11]. During the studies it was revealed that members of the genus *Thiobacillus* are found in minute quantity in all samples except samples 4 and 6. However, in the sample 2 a significant increase in the cell number of *Thiobacillus ferrooxidans* up to 250,000 cells per 1 g of soil was recorded.

Due to the growth of iron bacteria, on the pipe surface the cavities are formed, and thus differentially aerated cells emerge in which the ventilated areas have a higher potential and function as a cathode; less aerated areas under the cavity operate as an anode. It is obvious that in the corrosion activity of iron bacteria of no small importance is their catalase activity and increase in the corrosion rate owing to metabolic product - hydrogen peroxide [12, 13]. According to the results given in the Table, it may be said that all the samples contain manganese-oxidizing microorganisms, and their maximum number (126,000 cells per 1 g of soil) was found in the sample 1. Iron-oxidizing microorganisms were not identified in the sample 6, in the others their number ranged from 290 per 1 g of soil in the sample 1 to 2,600 per 1g of soil in the sample 5.

Therefore, on the basis of the results obtained, the conclusion can be drawn about increase in the number of denitrifying microorganisms and *Thiobacillus ferrooxidans*, members of the genus *Thiobacillus*, in the segment No. 2, where the disturbance of the coating integrity was observed. These data may indicate the beginning of corrosion processes in this area. Also, taking into account the high levels of SRB and manganese-oxidizing bacteria in the segment No. 6, we could say that under the arrangement of certain conditions, the feasibility of active corrosion processes is high.

References:

- 1 <http://stroika.biz.ua/articles/819/>
- 2 <http://voda.na.by/index.files/14.htm>
- 3 Айткельдиева С.А. Роль микроорганизмов в коррозии металлов // Биотехнология. Теория и практика 2002.- №1 -С.90-98.
- 4 Тесля Б.М., Бурлов В.В., Чупарева И.Е. Исследование влияния микробиологического фактора на коррозию металлов и охлаждающих оборотных водах НПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия. М: Химия, 1984.- №7.- С.31-33.
- 5 Притула В.В., Сапожникова Г.А., Могильницкий Ф.М., Агеева И.И. Защитный потенциал СтЗ в жидких культурах почвенных микроорганизмов // Защита мет.-1987.- Т.23, №1.- С. 171-173.
- 6 Захарова Ю.Р., Парфенова В.В. Метод культивирования микроорганизмов, окисляющих железо и марганец в донных отложениях озера Байкал. // Известия РАН. Сер. Биологическая.- 2007.-№3.- С.290-295.
- 7 Кузнецов С.И., Романенко В.И. Микробиологическое изучение внутренних водоемов (лабораторное руководство).- Ленинград, 1963.- 130 с.
- 8 Кармалов А.И. , Филимонова С.В. Анализ причин кольматации и коррозии оборудования водозаборных скважин в условиях повышенной техногенной нагрузки // Водоснабжение и санитарная техника.- 2011.- Ч.1, №9.- С.16-22.
- 9 Miller J., King R. Biodeterioration of metals // MADM.-1975.-Vol.36. –P.83-103.
- 10 Lam A., Headon A., Dautovich D. Bacterial corrosion studies at Ontario hydro // CIM Bull.- 1984. - Vol.77.- P.77-100.
- 12 Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. - М.: Наука, 1972. - 247с.
- 13 Андреюк Е.А., Козлова И.А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. – Киев: Наукова думка, 1977. - 164с.
- 14 <http://wwtec.ru/index.phpid=418>