показало, що 50% інгібування метаногенезу відбувалось за наявності 10 мг/дм^3 $CuCl_2$, 40 мг/дм^3 $ZnCl_2$ та 60 мг/дм3 $NiCl_2$.

Анаеробне зброджування осаду стічних вод у присутності іонів Ni^{2+}, Cu^{2+} та Zn^{2+} протягом 14 діб показало зменшення ефективності утворення біогазу на 12 % у порівнянні з контрольним зразком без додавання важких металів [3]. Ефективним вирішенням проблеми утилізації осадів стічних вод, що містять важки метали, є їх коферментація з органічними відходами інших виробництв. Це призводить до зменшення концентрації важких металів у сировині і позитивно впливає на утилізацію осадів та одержання біогазу.

Отже, при невисоких концентраціях іонів важких металів в осадах стічних вод асоціація анаеробних мікроорганізмів використовує для забезпечення життєдіяльності. При високих концентраціях надмірний вплив іонів важких металів викликає інгібуючу дію на виробництво біогазу та утилізацію осадів та очищення стічної води. Науковою задачею є визначення концентрації солей важких металів, за яких не відбувається інгібування розвитку мікроорганізмів, та їх взаємний вплив на продукування біогазу при утилізації осадів та очищенні стічної води.

1. *A. Ghorpade* Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater / A. Ghorpade, M. M. Ahammed // Environmental Engineering Research. 2018;23(1): 92 :92-98. doi:https://doi.org/10.4491/eer.2017.065.

2. *Zayed G*. Inhibition of methane production from whey by heavy metals-protective effect of sulfide / Zayed G., Winter J. // Appl Microbiol Biotechnol. 2000. 53:726–731.

3. E. Zaleckas Evaluation of Heavy Metals Influence on Biogas Production / Ernestas Zaleckas, Egle Sendzikiene and Ruta Ciutelyte // Environmental Research, Engineering and Management, 2012. No. 4(62), P. 14-20. DOI:10.5755/j01.erem.62.4.2040.

ДОСЛІДЖЕННЯ І РОЗРОБКА ІНГІБІТОРІВ ТА КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АГРЕСИВНОСТІ ВОДОНАФТОВИХ СЕРЕДОВИЩ

Шуриберко М.М., Гомеля М.Д., Шаблій Т.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, м. Київ,

e-mail: mashashuryberko@gmail.com

Агресивна дія корозійних середовищ призводить до посилення корозії обладнання, резервуарів, труб та трубопровідної арматури [1].

Корозійна агресивність водонафтової емульсії змінюється в залежності від складу водної фази, її співвідношення з вуглеводневою фазою, складу і кількості газоподібних речовин.

При розробці нафтових родовищ зі свердловини на поверхню надходить нафтогазоводяна суміш, яка складається з нафти, нафтового газу та пластової води. Нафта і нафтовий газ підлягають подальшому очищенню (видалення механічних домішок, солей, сірководню, вуглекислого газу тощо), а відокремлена пластова вода утилізується для різних потреб родовища.

Корозійна агресивність складових, що виділяються в процесі обробки нафти, залежить від їх хімічного складу та інших факторів.

Вуглеводневий газ, відокремлюваний від нафти, складається з суміші насичених вуглеводнів, які в корозійному відношенні не є небезпечними. Ці гази містять домішки

сірководню і вуглекислого газу, а при видобутку і переробці нафти до їх складу ще додається кисень повітря. Тому в даному випадку корозійні процеси протікають особливо інтенсивно.

За своїми діелектричними властивостями газовий конденсат близький до нафти, але при наявності сірководню, вуглекислого газу, кисню і води він стає корозійно-активним.

Вміст сірки в більшості нафт не перевищує 0,5 %. В нафті сірка може бути у вільному стані, у вигляді сірководню і сірчистих органічних сполук.

Пластові води містять велику кількість домішок (хлориди, сульфати, карбонати лужних і лужно-земельних металів) і являють собою складні багатокомпонентні системи. Відповідно вони мають високу електропровідність, що сприяє інтенсивному протіканню електрохімічної корозії. Корозійний вплив води на конструкційні матеріали залежить від загальної мінералізації води [2]. У жорсткій воді утворення захисної вапняної плівки більш імовірно [3], ніж у м'якій, тому жорсткі води менш агресивні, ніж м'які, по відношенню до сталі. Крім того, утворені продукти корозії у вигляді осадів сульфідів і оксидів заліза мають високі абразивні властивості і в потоці води підсилюють корозію.

Нафтопродукти, які застосовуються в різних галузях промисловості, також маються високу корозійну агресивність. Так, наприклад, нефраси – нафтові розчинники, характеризуються:

- здатністю видаляти органічні забруднення з поверхні металів;
- швидко розчинятися;
- утворювати мінімальну кількість відкладень та через наявність в розчинниках сірчистих сполук мають високу корозійну агресивність.

Як видно з вище описаного, через широкий якісний і кількісний спектр складу розчинів проблема боротьби з корозією сталі в водонафтовому середовищі є досить складною та актуальною. Тому актуальними є дослідження з пошуку ефективних композицій для зниження корозійної агресивності нафтовмісних вод в залежності від їх нафто-мінерального складу та визначення оптимальних параметрів.

Одним зі шляхів вирішення цього завдання є підбір та застосування на всіх стадіях нафтокористування інгібіторів корозії металів. Основними вимогами до перспективних інгібіторів є їх висока ефективність дії, нетоксичність та невисока вартість [1, 2].

Відомо [4], що ароматичні азотвмісні сполуки мають інгібуючі властивості щодо корозії металу в агресивних середовищах. Не дивлячись на те, що алкілімідазоліни при доступі атмосферної вологи за підвищеної температури можуть повільно гідролізуватись до амідо-амінів, зміна хімічного складу інгібітора не позначається на його ефективності в умовах вуглекислотної та сірководневої корозії. Тому в роботі були розроблені композиції на основі алкілімідазолінів та визначені їх ефективності щодо захисту сталі 20 від корозії масометричним методом.

На першому етапі досліджень визначали вплив хімічного складу водних розчинів на швидкість корозії сталі 20.

Дослідження показали, що солоні розчини (дистильована вода; 30 г/дм^3 NaCl; 3 г/дм^3 CH_3COOH) характеризуються високою корозійною агресивністю. Швидкість корозії такого розчину становить 4,0352505 г/(м^2·год). Присутність сульфіту натрію зменшує агресивність води в 1,5 рази (W = 2,643785 г/(м^2·год) за рахунок зв’язування розчиненого у воді кисню сульфітом натрію.

Нафта сама по собі має інгібуючий ефект. Так, при додаванні в солоний розчин нафти (розчин: нафта – 3,35:1) спостерігається зменшення майже в 2 рази швидкості корозії сталі при температурі 80 °С. Даний показник знижується до 2,820036 г/(м^2·год). А при температурі 30 °С швидкість корозії становить всього 0,320234 г/(м^2·год).

Мінералізація води суттєво впливає на її корозійну агресивність. При збільшенні мінералізації води (заміна дистильованої води на водопровідну воду при всіх інших однакових

концентраціях солей) швидкість корозії металу зростає до 4,71243 г/(м^2·год). Це в 1,67 рази більше, ніж в разі застосування розчину, приготовленого на дистильованій воді. А зі збільшенням ще і сольової складової розчину (100 г/дм^3 NaCl) швидкість корозії сталі зростає до 5,510204 г/(м^2·год).

На другому етапі роботи визначали вплив алкілімідазолінів на корозійну агресивність нафтовмісних водних розчинів (Р-1, Р-2, Р-3, Р-3*, Р-4, Р-5). Діапазон робочих концентрацій становив (0 – 50 мг/дм^3).

* – температура розчину 30 °С.

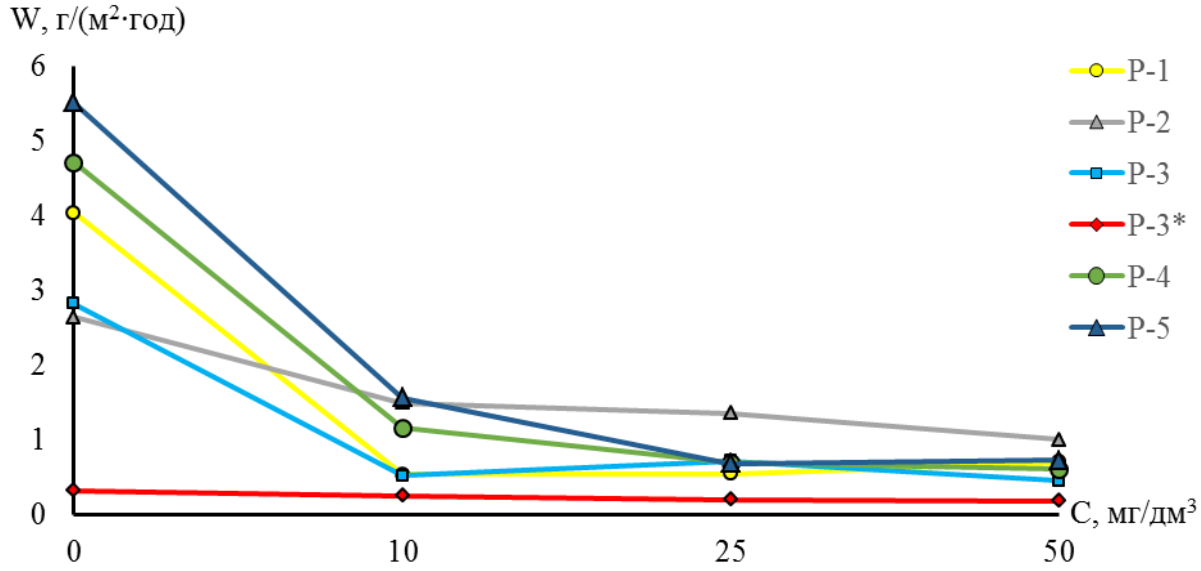

Рис. 1. Зменшення швидкості корозії сталі 20 в залежності від складу вихідного розчину Р-1 – Р-5 та концентрації алкілімідазолінів при температурі 80 °С

Інтенсивність зменшення швидкості корозії металу, як видно з рис. 1, суттєво залежить від агресивності вихідного середовища. Чим агресивніше середовище, тим більший прояв ефективності алкілімідазолінів. Для самого агресивного розчину (Р-5) швидкість корозії зменшується з 5,510204 г/(м^2·год) при концентрації 0 мг/дм^3 до 0,68323 г/(м^2·год) при концентрації 25 мг/дм^3. Наявність нафти у розчині природньо зменшує вихідну агресивність води. Вихідна швидкість корозії нафтовмісного розчину становить 2,820036 г/(м^2·год). Використання алкілімідазолінів у концентрації 10 мг/дм^3 для такого розчину призводить до зменшення швидкості корозії до 0,51948 г/(м^2·год). І це спостерігається при температурі 80 °С. Для 30 °С, по-перше, вихідна швидкість корозії незначна (0,320234 г/(м^2·год)), по-друге, при використанні алкілімідазолінів вона практично не змінюється і становить 0,196878 г/(м^2·год) при дозі інгібітора 25 мг/дм^3.

Для підвищення ефективності алкілімідазолінів були розроблені композиції на їх основі. В роботі визначались ефективності композицій алкілімідазолінів+бензотриазол у різних співвідношеннях компонентів.

В роботі також проводились дослідження по визначенню ефективності композицій для зниження корозійної агресивності вод при використанні в якості нафтопродукту петролейного ефіру (нафтовий ефір, масло Шервуда). Це суміш легких аліфатичних вуглеводнів (пентанів і гексанів), яка отримується з супутніх нафтових газів і легких фракцій нафти.

Застосування в якості інгібіторів корозії сталі алкілпіридинів (50 мг/дм^3) не призводить до позитивного ефекту. Навпаки, даний реагент викликає збільшення корозії металу. Лише в

присутності сульфіту натрію при 30 °С спостерігається незначний результат. Ступінь захисту становить в даному випадку 21,948 %.

Інгібітори на основі алкілімідазолінів є перспективними не лише в нафтопереробці, але і при захисті трубопроводів і обладнання від корозії у водному середовищі з високим рівнем мінералізації. В присутності нафти та нафтопродуктів у значних концентраціях завдяки адсорбції імідазолінових азотмістких кілець на металі відбувається гідрофобізація його поверхні за рахунок вуглеводневих радикалів імідазолінів. Це призводить до утворення міцної вуглеводневої плівки на металі, яка надійно захищає його від корозії. Перевагою алкілімідазолінів також є те, що за рахунок гідрофільної та гідрофобної складових їхніх молекул вони добре розчиняються як у нафтопродуктах, так і у водному середовищі. Це забезпечує високу їх ефективність як у воді у присутності нафтопродуктів, так і у нафті, в присутності води.

Головним недоліком інгібіторів на основі алкілімідазолінів є їх відносно висока собівартість, так як один з основних компонентів їх синтезу є поліетиленполіаміни, які на сьогодні на Україні не виробляються. Тому ціна їх на ринку є досить високою.

В разі застосування інгібіторів корозії сталі на основі алкілімідазолінів можливо досягти високої ефективності захисту від руйнування як нафтопроводів, де, крім нафти, завжди присутні домішки мінералізованої води, так і водопроводів, де у високомінералізованих водах присутні домішки нафти. Крім того, при використанні відходів виробництв – кислот талового масла, або при застосуванні рослинних олив замість синтетичних карбонових кислот в процесах виробництва алкілімідазолінів можна суттєво знизити їх собівартість.

Враховуючи те, що трубопроводи, по яких транспортують нафту або мінералізовану воду, використовуються і у зимовий період, то існує загроза замерзання, кристалізації або значного загустіння імідазолінів при зберіганні на неопалювальних складах. Для запобігання цьому їх необхідно використовувати у вигляді 40 – 50 % розчинів у керосині.

1. New inhibitors of corrosion and depositions of sediments for water circulation systems / Gomelya N. D., Shabliy T. A., Trohymenko A. G., Shuryberko M. M. // Journal of Water Chemistry and Technology. 2017. Vol. 39, Issue 2. P. 92–96.
2. Сучасні методи кондиціонування та очистки води в промисловості. Монографія / Гомеля М. Д., Радовенчик В. М., Шаблій Т. О. К.: Графіка, 2007. 168 с.
3. Модифікація карбонатно-накипних осадів для захисту від корозії теплообмінної поверхні / Пагер С. М., Герасименко Ю. С. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. 2013. № 13. С. 54–65.
4. Deyab, M. A. (2018). Corrosion inhibition of heat exchanger tubing material (titanium) in MSF desalination plants in acid cleaning solution using aromatic nitro compounds. Desalination, 439, 73–79.

БІОПЛІВКИ В ЕКОЛОГІЧНИХ БІОТЕХНОЛОГІЯХ

Щурська К. О., Кузьмінський Є. В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, м. Київ, k.shchurska@kpi.ua

Викопні біоплівки є першими проявами життя на Землі та представлені найбільш успішною формою життя при заселенні ґрунту, осадів, мінеральних і рослинних поверхонь в природі, включаючи екстремальні місця перебування, - такі як системи пор в льодовиках, гарячі джерела і навіть області, сильно опромінені установками ядерної енергії. Утворення біоплівок є однією зі стратегій виживання бактерій у навколишньому середовищі [1].