

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 541.13:576.8:620.193.8

Влияние производных триазолоазепина на коррозионно-электрохимическое поведение конструкционных сталей в условиях микробной коррозии

Курмакова И.Н., Приходько С.В.

Черниговский государственный педагогический университет

Изучено коррозионное и электрохимическое поведение конструкционных сталей в нейтральной водной среде, а также в среде, содержащей культуру сульфатвосстанавливающих бактерий в присутствии производных триазолоазепина. Установлено, что для защиты стали от микробной коррозии, стимулированной сульфатвосстанавливающими бактериями, перспективным является производное триазолоазепина с двумя метильными заместителями в 2,4-положении бензольного кольца, угнетающее реакцию сульфатредукции, значительно снижающее адгезию бактерий к поверхности металла и смещающее потенциал свободной коррозии стали в анодную область.

Ключевые слова: микробная коррозия, производные триазолоазепина, ингибиторы-биоциды.

Вивчено корозійну та електрохімічну поведінку конструкційних сталей у нейтральному водному середовищі та у середовищі, яке містить культуру сульфатвідновлювальних бактерій у присутності похідних триазолоазепіну. Встановлено, що для захисту сталі від микробної корозії, яка стимулюється сульфатвідновлювальними бактеріями, перспективним є похідне триазолоазепіну з двома метильними замісниками в 2,4-положенні бензольного кільця, яке пригнічує реакцію сульфатредукції, значно знижує адгезію бактерій до поверхні металу та зміщує потенціал вільної корозії в анодну область.

Ключові слова: микробна корозія, похідні триазолоазепіну, інгібітори-біоциди.

Разрушение металлов под действием микроорганизмов относится к наиболее опасному виду коррозии, которая протекает в почве, морской воде, системах нефте- и газодобычи, водоснабжения и теплообмена [1–3]. Микробная коррозия (МК) является причиной более 50 % повреждений магистральных газопроводов, нефтяного оборудования, подземного кабеля. Около 80 % разрушений металлических сооружений инициируется сульфатвосстанавливающими бактериями (СВБ) [4]. Выделяющийся в результате жизнедеятельности этих бактерий биогенный сероводород, как правило, вызывает

охрупчивание и питтинг металлоконструкций, ухудшает экологическую ситуацию.

Одним из способов борьбы с МК конструкционных сталей является использование эффективных ингибиторов биокоррозии [5, 6]. Исходя из природы МК, сформулировали особые требования к способам ее ингибирования [4, 8]. Наиболее рациональным представляется введение в коррозионную среду органических соединений, способных замедлять электрохимическую коррозию конструкционных сталей и обладающих бактерицидной активностью в отношении коррозионно-активных микроорганизмов. В

настоящее время известно ограниченное число веществ, которые используются в качестве ингибиторов МК [4, 6–9], что делает поиск таких соединений актуальной задачей.

Установлено [10], что производные триазолоазепина (ТА) обладают биоцидным действием по отношению к культуре СВБ и проявляют свойства ингибиторов кислотной коррозии стали. Для практических рекомендаций по применению производных ТА в противокоррозионной защите в условиях МК необходимо оценить коррозионно-электрохимические показатели процесса коррозии стали в присутствии этих веществ.

Цель работы — исследование влияния производных триазолоазепина на коррозионно-электрохимическое поведение конструкционных сталей в нейтральной водной среде, а также в среде, содержащей культуру СВБ.

Исследования проводили гравиметрическим, электрохимическим и микробиологическим методами.

В качестве ингибиторов МК изучали производные ТА с одним метильным заместителем в разных положениях бензольного кольца (соединения 1–3) и с двумя CH_3 -заместителями (соединение 4) общей формулы, показанные на рис. 1

Гравиметрические испытания проводили в герметических сосудах с образцами конструкционной стали СтЗПС и стали 45 цилиндрической формы ($h = 10$ мм, $d = 16$ мм) в нейтральной стерильной среде Постгейта «В», а также инокулированной СВБ. Перед опытом образцы зачищали наждачной бумагой и химически обезжиривали, после опыта их подвергали механической и химической обработке с целью удаления с их поверхности продуктов коррозии [11]. Концентрация ингибиторов $0,5$ г/л, время проведения коррозионных испытаний 720 ч. По потере массы образцов рассчитывали скорость коррозии K_m , коэффициент торможения коррозионного процесса γ_m ($\gamma_m = K_m / K'_m$, где K_m , K'_m — скорость коррозии в среде без и в присутствии ингибитора), защитный эффект Z_m ($Z_m = (1 - 1/\gamma_m) \cdot 100\%$).

Использовали культуру СВБ, выделенную из ферросферы корродирующего газопровода методом накопления в среде Постгейта «В» [12]. Пробы налета продуктов коррозии на трубопроводе отобраны при шурфовании газопро-

вода в Черниговской обл в сентябре 2005 г. Методом предельных 10-кратных разведений определяли титр СВБ в исследованных растворах до и после коррозионных испытаний образцов стали [12]. Начальный титр бактерий в агрессивной среде составлял 10^9 кл/мл, что является коррозионно-опасным [4].

Поляризационные кривые (потенциостат П-5848, скорость развертки 80 мВ/мин) торцевого электрода из стали СтЗПС и стали 45 снимали от потенциала свободной коррозии в трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством [13]. Электрод сравнения — хлоридсеребряный, вспомогательный — платиновый. Потенциал пересчитывали на стандартную водородную шкалу. Концентрация ингибиторов $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($0,4$ г/л). Результаты представлены в виде графика зависимости напряжения (E) от логарифма плотности тока ($\lg i$). Определяли потенциал и ток свободной коррозии (E_{st} , I_{st}), рассчитывали коэффициент торможения (γ_{st}) коррозионного процесса и защитный эффект (Z_{st}).

Статистическую обработку результатов проводили для уровня значимости $0,05$ с учетом нормального t -распределения. Относительная погрешность представленных данных не превышает 10% .

Электрохимические исследования показали (табл.1), что производные ТА изменяют потенциал свободной коррозии стали в нейтральной среде. Так, производные 3 и 1 с метильным заместителем в *para*- и *ortho*-положениях смещают потенциал свободной коррозии стали 45 в анодную область на 24 и 44 мВ соответственно. Вещества 2 и 4 с метильным заместителем в метаположении и с двумя метильными заместителями приводят к смещению потенциала свободной коррозии в катодную область на 16 и 36 мВ. При этом все исследованные производные ТА уменьшают ток коррозии стали 45 в $1,03$ – $1,20$ раза. Для стали СтЗПС потенциал свободной коррозии смещается в анодную область на 40 – 180 мВ, ток коррозии снижается в $1,05$ – $1,13$ раза.

Данные электрохимических исследований согласуются с результатами гравиметрии (табл.2): наибольший защитный эффект ($Z_m = 72\%$) по отношению к стали СтЗПС проявляет производное ТА с метильным заместителем в *ortho*-положении, которое обеспечивает максимальное (на 180 мВ) смещение потенциала свободной коррозии стали в анодную область.

Таким образом, производные ТА незначительно тормозят коррозию углеродистой стали в нейтральной среде, что объясняется их низкой способностью к адсорбции на поверхности

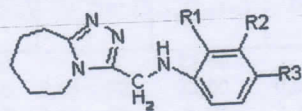


Рис.1 Варианты соединений ТА. 1) $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2, R_3 = \text{H}$; 2) $R_1, R_3 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$; 3) $R_1, R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{CH}_3$; 4) $R_2 = \text{H}$, $R_1, R_3 = \text{CH}_3$.

металла. Соединения, подобные производным ТА, образуют рыхлые адсорбционные пленки на металле и мало влияют на коррозию с кислородной деполяризацией [14]. По усилению защитного действия их можно расположить в следующий ряд: *орто*-, *мета*-, *пара*-, 2,4-замещенное, что согласуется с величиной смещения потенциала свободной коррозии стали этими веществами в анодную область.

Таблица 1. Электрохимические параметры процесса коррозии стали в нейтральной среде

Условное обозначение	Нейтральная среда			Среда инокулированная СВБ		
	$-E_{st}$, В	I_{st} , А·М ⁻²	γ_{st}	$-E_{st}$, В	I_{st} , А·М ⁻²	γ_{st}
Сталь СтЗПС						
-	0,320	0,036	-	0,480	0,065	-
1	0,140	0,032	1,13	0,280	0,052	1,25
2	0,200	0,034	1,05	0,286	0,063	1,03
3	0,220	0,033	1,10	0,260	0,044	1,48
4	0,280	0,032	1,13	0,240	0,035	1,86
Сталь 45						
-	0,264	0,040	-	0,460	0,083	-
1	0,220	0,033	1,20	0,380	0,060	1,38
2	0,280	0,038	1,05	0,380	0,072	1,15
3	0,240	0,037	1,08	0,320	0,018	4,60
4	0,300	0,039	1,03	0,256	0,016	5,19

Введение в стерильную среду Постгейта «В» культуры СВБ приводит к смещению потенциала свободной коррозии в отрицательную сторону и увеличению скорости частных катодного и анодного процессов. Это согласуется с [15, 16] и объясняется стимуляцией коррозионного процесса биогенным сероводородом (продукт жизнедеятельности СВБ). В инокулированной СВБ среде потенциал стали СтЗПС и стали 45 смещается в отрицательную сторону на 160 и 196 мВ соответственно (рис.2), а ток коррозии увеличивается в 1,8 и 2,0 раза по сравнению с нейтральной средой.

Таблица 2. Влияние производных триазолоазепина на коррозию стали СтЗПС в нейтральной среде

Условное обозначение	Нейтральная среда			Среда инокулированная СВБ			
	$K_m \times 10^3$, г/(м ² ·ч)	γ_m	Z_m , %	$K_m \times 10^3$, г/(м ² ·ч)	γ_m	Z_m , %	Титр бактерий, кл./мл
-	5,10	-	-	22,60	-	-	10 ⁸
1	1,40	3,64	72	23,00	0,98	-	10 ⁶
2	2,12	2,41	58	8,40	2,70	63,0	10 ⁷
3	4,10	1,24	19	27,00	0,84	-	10 ⁷
4	4,23	1,21	17	1,88	12,0	91,7	10 ⁶

В условиях МК ингибирующее действие исследуемых соединений изменяется (табл.2). Так, для *мета*-замещенного защитный эффект увеличивается на 5,0 %, а для 2,4-замещенного на 74,7 %. *Орто*- и *пара*-замещенные в присутствии СВБ стимулируют МК.

В инокулированной среде все соединения смещают потенциал свободной коррозии стали 45 в анодную область на 80–204 мВ. Наибольшее смещение потенциала наблюдается для веществ с СН₃-заместителем в *пара*-положении и двумя метильными заместителями на 140 и 204 мВ соответственно (рис.2,б). Исследованные соединения тормозят скорость коррозии в 1,15–5,19 раз. Защитные свойства в инокулированной среде проявляют соединения 3 ($Z_{st} = 78\%$) и 4 ($Z_{st} = 81\%$).

В стерильной среде с СВБ потенциал свободной коррозии стали СтЗПС в присутствии производных ТА смещается в положительную сторону на 194–240 мВ. При этом максимальное смещение характерно для вещества 4 (рис.2,а). По усилению защитного действия производные можно расположить в следующий ряд: *мета*-, *орто*-, *пара*-, 2,4-замещенное. Наибольший защитный эффект вещества 4 согласуется с максимальным смещением потенциала в положительную сторону.

Установлено, что в условиях МК производные ТА проявляют бактерицидные свойства: снижают на два порядка количество клеток СВБ (см. табл.2). При этом только 2,4-замещенное (вещество 4) снижает адгезию клеток бактерий к поверхности металла. Установленная в [10] закономерность изменения биоцидного действия в ряду производных ТА в условиях МК не сохраняется. Самый слабый из ряда производных ТА биоцид вещество 4, в условиях МК является достаточно сильным ингибитором. Полученные нами результаты согласуются с выводом о повышении устойчивости микроорганизмов к воздействию биоцидов при достаточной скорости образования на поверхности металла биопленки [6, 16].

Высокое защитное действие 2,4-производного, вероятно, связано с адсорбцией этого вещества на поверхности металла и клетки СВБ, что приводит к изменению структуры двойного электрического слоя и торможению электродных реакций [15]. Последнее возможно вследствие влияния вещества на процессы жизнедеятельности бактерий. Уменьшение концентрации частиц $H_{адс}$ - и H^+ , участвующих в реакции сульфатредукции, может приводить к угнетению жизнедеятельности бактерий: уменьшению адгезии клеток бактерий к поверхности металла и подавлению реакции сульфатредукции. Про-

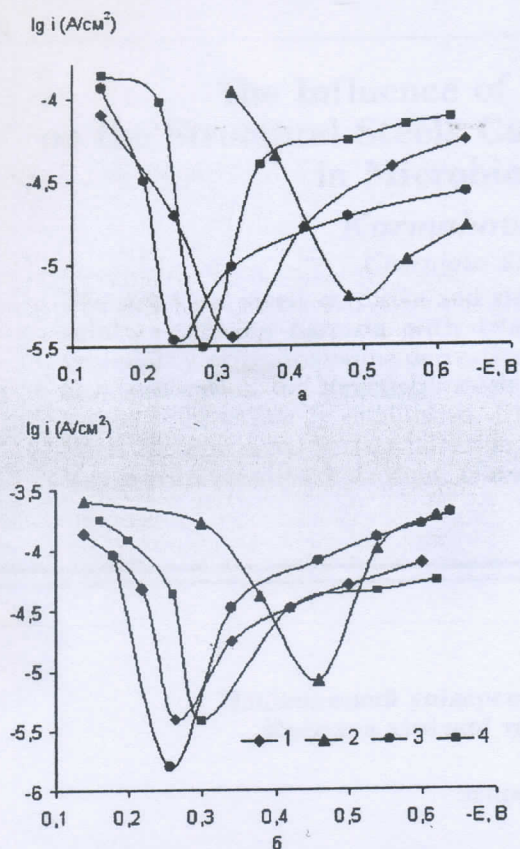


Рис.2. Поляризационные кривые на стали Ст3ПС (а) и стали 45 (б): 1 – среда Постгейта «В»; 2 – среда Постгейта «В» + СВБ; 3 – среда Постгейта «В» + СВБ + вещество 4; 4 – среда Постгейта «В» + вещество 4.

дукты жизнедеятельности бактерий (HS^- , H_2S) способны стимулировать МК стали, что, вероятно, характерно для орто- и пара-производных триазолоазепина.

Таким образом, для защиты конструкционных сталей от МК, стимулируемой СВБ, перспективным является 2,4-замещенное производное триазолоазепина, угнетающее реакцию сульфатредукции, значительно снижающее адгезию клеток бактерий к поверхности металла и смещающее потенциал свободной коррозии стали в анодную область, что тормозит скорость биокоррозии

Список литературы

- 1 Розанова Е.П., Кузнецов С.И. Микрофлора нефтяных месторождений. М. Наука, 1974. – 198 с.
2. Улановский И.Б., Розенберг Л.А., Леденев А.В и др. Микробиологическая коррозия металлов в морской воде. Некоторые методы защиты. – М. Наука, 1983. 123 с.

3. Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З. и др. Микробная коррозия и ее возбудители. – Киев Наук. думка, 1980. 186 с.
4. Андреюк К.И., Козлова И.П. Коптева Ж.П. та ін. Мікробна корозія підземних споруд. – Київ Наук. думка, 2005. 260 с.
5. Козлова И.А., Коптева Ж.П., Пуриш Л.М. и др. Микробная коррозия и защита подземных металлических сооружений // Практика противокорроз. защиты. 1999. – Т 13, № 3. – С. 21–27
6. Пуриш Л.М., Погребова И.С., Козлова И.А. Влияние сульфатредуцирующих бактерий на коррозию стали в присутствии ингибиторов // Микробиол. журн. – 2002. Т 64, № 6. – С. 67–72.
7. Белоглазов С.М., Джафаров З.И., Поляков В.Н. и др. Четвертичные аммониевые соли как ингибиторы коррозии стали в присутствии СРБ // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 6. С. 1041–1045.
8. Голяк Ю.В., Белоглазов С.М. Ингибирующее и бактерицидное действие замещенных фенолов при коррозии алюминия под действием сульфатредуцирующих бактерий // Практика противокорроз. защиты. – 2001 – Т 19, № 1 – С. 11–16.
9. Романенко Е.П. Производные бензимидазола, проявляющие ингибирующую и биоцидную активность // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2000. Спец. вип № 1 Т 2. – С. 513–515.
10. Демченко А.М., Назаренко К.Г., Макей А.П., Приходько и др. Синтез, противокоррозионная и биоцидная активность производных триазолоазепина // Журн. прикл. химии. 2004. – Т 77, вып. 5. – С. 794–797
11. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. – М. Металлургия, 1986. – 80 с.
12. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Л. Наука, 1974. 196 с.
13. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыскин И.Е. Потенциометрические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. – Л. Химия, 1972. 239 с.
14. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах. – Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита металлов. – М. ВИНТИ, 1973. – Т 2. – С. 27–112.
15. Погребова И.С., Пуриш Л.М., Козлова И.А. и др. Электрохимические аспекты ингибирования процесса микробной коррозии стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий // Вопр. химии и хим. технологии. – 1999. – № 1 С. 268–270.
16. Погребова И.С., Козлова И.А., Пуриш Л.М. и др. Механизм ингибирования коррозии стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001 – Т 37, № 1 – С. 57–63.

Поступила в редакцию 16.10.06

The Influence of Triazoleazepine Derivatives' on the Structural Steels Corrosive and Electrochemical Behavior in Microbic Corrosion Conditions

Kurmakova I.N, Prihodko S.V.

Chernigiv State Pedagogical University

The structural steels corrosive and electrochemical behaviour in neutral water medium and sulphate-reducing bacteria with triazoleazepine derivatives presence is investigated. The availability of triazoleazepine derivative with two methyl substitutes in benzol ring 2,4-position application for structural steels microbial corrosion stimulated by sulphate-reducing bacteria prevention is established. The derivative oppresses sulfate reduction reaction, reduces bacteria metal surface adhesion and steel free corrosion potential to anode region.

Key words: microbial corrosion, triazoleazepine derivatives, biocide retarding agents.

Received October 16, 2006

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів
Кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

запрошує спеціалістів на

**IV науково-технічну конференцію
«Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»**

11-14 вересня 2007 р.

(у приміщенні актового залу головного корпусу НУ «Львівська політехніка»)

Тематика Конференції охоплює:

- актуальні питання переробки нафти та газу;
- нафтохімія та вуглехімія;
- хімотологія горючозмазуючих речовин і технічних рідин;
- синтез органічних продуктів, полімерних та композиційних матеріалів на основі нафтової сировини;
- екологічні проблеми та техногенна безпека,

Заплановані пленарні, сесійні та стендові доповіді

Робочі мови конференції: українська, англійська, російська, польська.

Адреса:

Національний університет «Львівська політехніка», кафедра ХТНГ,

Інститут хімії та хімічних технологій

вул. С.Бандери, 12,

79013, Львів, Україна

Контактний телефон: (0322)258-21-66

E-mail: mbratych@polynet.lviv.ua