

УДК 544.653.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АМИНОПОЛИКАРБОНАТОВ И АМИНОПОЛИФОСФАТОВ КАК БИОЦИДОВ И ИНГИБИТОРОВ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ, ПОРОЖДАЕМОЙ *DESULFOVIBRIODESULFURICANS*

Сикачина Андрей Анатольевич,
аспирант кафедры химии e-mail: sikachina@list.ru

Балтийский Федеральный Университет имени И. Канта, 238750, Россия, г. Калининград, ул. Университетская, 2

Аннотация. Проведено исследование скорости коррозии и наводороживания модельного образца стали марки Ст3 в среде микробиологической коррозии с участием накопительной культуры сульфатредуцирующих бактерий. Сопутствующие вычисления, такие как окислительно-восстановительные потенциалы образца и коррозионной среды, проводились ежедневно 7-дневными циклами. Видоизменения этих величин замерялись раз в сутки, и рассматривалась их зависимость от времени экспозиции.

Ключевые слова: фосфонаты; комплексоны; сульфатвосстанавливающие бактерии; водородное охрупчивание; наводороживание; адсорбция; потенциал образца; потенциал среды; сталь Ст3.

Введение

В технологических процессах часто используются среды (почвы, природные воды) с бактериальной сульфатредукцией. Они являются чрезвычайно агрессивными за счет накопления биогенного сероводорода (H_2S) – продукта функционирования сульфатредуцирующих бактерий (СВБ). Процесс осуществляется микробным сообществом, в частности, СВБ, которые способны прикрепляться к поверхности металла.

По степени агрессивного воздействия на процесс коррозии и разнообразию форм проявления сероводород является наиболее сильным из всех известных стимуляторов коррозии железа и его сплавов, особенно в кислых растворах, где оксиды и сульфиды железа растворимы. Сероводород способствует улучшению его избирательного смачивания водной фазой среды, что очень усиливает его коррозию.

Считается, что около 80% коррозионных разрушений нефтепромышленного оборудования и свыше 50% повреждений металлоконструкций происходят при участии микроорганизмов.

Эффективность ингибиторов определяется многими факторами: химической природой и строением самих ингибиторов, природой корrodирующего сплава, составом коррозионной среды, характером ее движения, температурой и т.д. В зависимости от этих факторов меняется и природа частной реакции, в ходе которой ассимилируются электроны (катодная реакция) и ограничения (кинетические или транспортные) и ряд других параметров коррозионного процесса.

Методика экспериментального исследования

В приведенной работе использовалась культура СВБ, полученная путем 4-недельного выделе-

ния с 4-дневным циклом пересева на элективной стерильной среде Postgate «B», что, согласно [8], порождает чистую накопительную культуру СВБ. Такая среда готовится и используется с осадком, т.к. первоначальное развитие бактерий происходит именно в осадке.

Исходные пробы были отобраны в г. Калининграде из ручья «Парковый».

Экспонирование СВБ проводилось в изолированной системе – в герметично закупоренных без пузирей пробирках объемом 0,09 л в течение 7-ми суток при постоянной температуре 310К; многочисленные работы, например,[1; 2; 8], показывают, что за это время происходит полное завершение жизненного периода популяции СВБ.

В качестве объектов исследования использовались образцы из стали марки Ст3, широко применяемые в конструкциях, функционирующих в условиях жизнедеятельности СВБ. Каждый модельный образец имел параметры $50 \times 17 \times 1$ мм, обезжиренную венской известью, а затем ацетоном визуально однородную поверхность, был стерилизован облучением кварцевой лампой. Каждый такой образец завешивался наполимерной мононити в пространстве пробирки, заполненной питательной средой, которая была также стерилизована и обескислорождена путем кипячения в течение 1,5ч.

После этого проводилась инокуляция охлажденной среды 2 мл вышеуказанной накопительной культуры.

Проводились измерения спустя 48 ч от момента инокуляции. Это время тратилось на инкубацию клеток и их акклиматизацию. Измерения строились следующим образом: проводился контроль (без привнесения в систему добавок), где измеряли концентрацию сероводорода $c(H_2S)$,

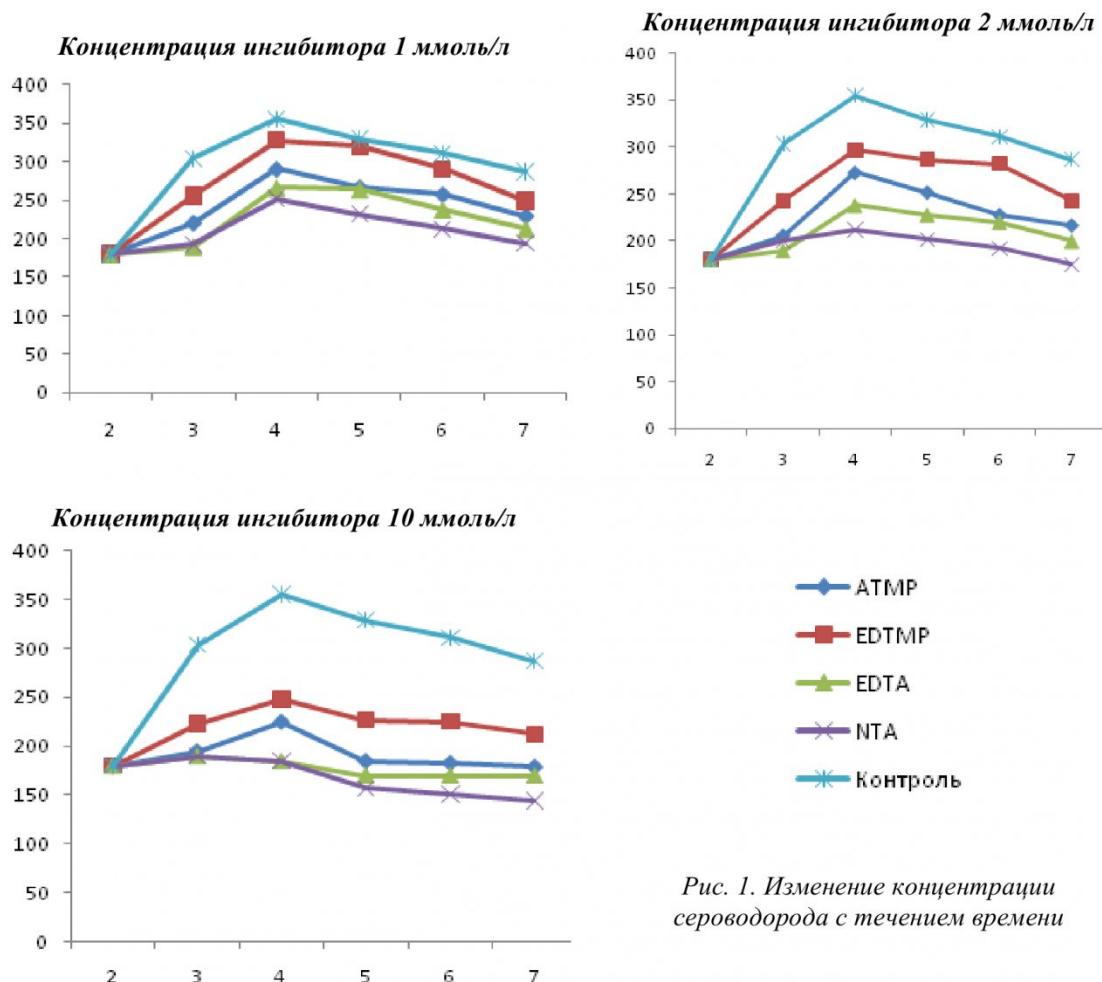


Рис. 1. Изменение концентрации сероводорода с течением времени

электронный потенциал среды E_h и образца стали φ_{ct} , концентрационный профиль водородораспределения в модельном образце стали. После чего в систему привносились добавки в концентрации 1, 2, 10 ммоль/л.

В качестве добавок, предположительно проявляющих бактерицидные и ингибирующие (ИНГ) свойства, применялись органические соединения (ОС) класса комплексонов (азот- и азотфосфороганических соединений), применяемых в промышленности как ингибиторы коррозии, накипеобразования, умягчающие компоненты косметических и моющих средств. Наличие в структуре этих молекул гетероатомов и карбоксильных групп позволило предположить их антакоррозионную активность (как пример, рассматриваются следующие): **EDTMP**, или этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота; **EDTA**, или этилендиаминтетрауксусная кислота; **NTA**, или нитрилотриуксусная кислота; **ATMP**, или аминотриметиленфосфоновая кислота.

В данной работе будет показано их действие в свете микробиологической коррозии с СВБ.

$c(H_2S)$ определяли методом обратного иодометрического титрования. При выполнении эксперимента соблюдались все способы сохранения сероводорода: минимальное время взятия пробы, плотно закрытые пробки, перед отбором пробы

стерильной пипеткой — перемешивание встряхиванием.

Измерения редокс-потенциала среды с платиновым электродом проводили на универсальном миономере И-130, используя хлорсеребряный электрод сравнения.

Электродный потенциал стальных пластинчатых образцов определяли с помощью универсального цифрового прибора Щ-4313 и хлорсеребряного электрода сравнения, выражая в нормальной водородной шкале.

После шести суток экспозиции образцы из хромоникелевой стали извлекали из коррозионной среды, и аккуратно, чтобы не сбить основную массу металла, очищали от продуктов коррозии и взвешивали. Скорость коррозии определяли гравиметрическим способом.

Объем абсорбированного стальными образцами водорода определяли сразу же после определения скорости коррозии. На первом этапе проводили анодное послойное растворение образца. Далее атомарный водород давал убыль концентрации растворенного кислорода, которую определяли реакцией на лейкосафранин Т, используя фотоэлектроколориметр.

Результаты и обсуждения

Биогенный сероводород ускоряет коррозию, действуя как катализатор [4; 5], адсорбируясь в

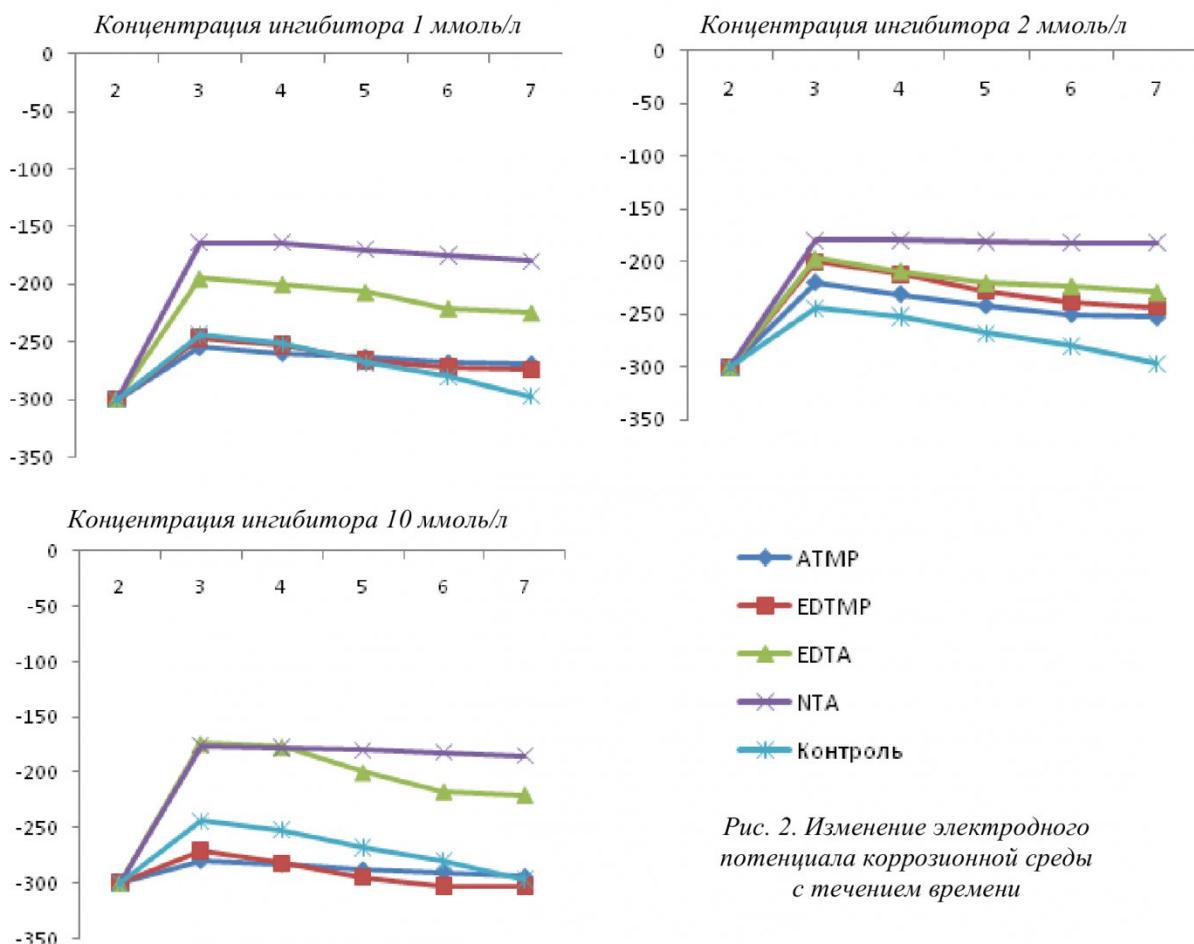


Рис. 2. Изменение электродного потенциала коррозионной среды с течением времени

виде ионов HS^- на поверхности, что прямым образом обуславливает значение pH (вследствие кислотной диссоциации), E_h (восстановительные свойства сероводорода и ионов Fe^{2+} , выделяемых в процессе коррозии), φ_{ct} (вследствие адсорбции HS^- и ингибитора коррозии на поверхности металла $\text{Fe}(\text{HSH})$ или $\text{Fe}(\text{HSИНГ})$). Порождается он сульфатным дыханием клеток, которое описывается как $8[\text{H}]+\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}+2\text{H}_2\text{O}+2\text{OH}^-$. Вид зависимости $c(\text{H}_2\text{S}) - t$ сходен с таковой по бактериальному титру как по относительному расположению, так и по положению максимума (приведено в мг/л), см. рис. 1.

E_h -потенциал показывает степень окисленности среды: чем он отрицательнее, тем более восстановительны свойства такой среды. Редокс-потенциал коррозионной среды, инокулированной накопительной культурой СВБ, выраженный зависимостью $E_h - t$, показан на рис. 2 (в мВ).

Поскольку исследуемые ОС не являются окислителями либо восстановителями, а имеют склонность стимулировать коррозию, вклад в величину E_h вносит также и Fe^{2+} . От концентрации к концентрации ОС происходит движение E_h в отрицательную и положительную стороны, что напрямую коррелирует с величиной скорости коррозии (чем она выше, тем восстановительнее среда). Это влечет за собой образование FeS , тормозящего анодную реакцию, что увеличивает не-

только активную кислотность среды, но и ее окислительно-восстановительный потенциал E_h . Последовательность ОС, при которой происходит увеличение E_h в положительную сторону, почти совпадает с таковой для бактерицидного действия. В первые дни экспозиции редокс-потенциал среды имеет значение -300 мВ; с течением времени наблюдается смещение E_h в область положительных значений, поскольку появляется восстановленная форма H_2S . Минимум приходится на 3-и сутки, а в процессе отмирания микроорганизмов редокс-потенциал среды увеличивается, приобретая стабильные значения (накапливаются восстановители).

Потенциал φ стали – это показатель торможения анодной реакции: чем менее отрицательна φ , тем меньше скорость анодного процесса. Катализитически действующие гидросульфид-ионы адсорбируются на анодных участках поверхности стального образца. Ингибитор будет влиять как на кинетику реакции протонизации сероводорода, ускоряя ее. Катионы ОС, образующиеся посредством присоединения протонов из кислых растворов к атомам азота, играют главную роль в блокировке аддуктов $\text{Fe}(\text{HS})_{\text{адс}}$, образующихся по всей поверхности металла путем притяжения и адсорбции на ней гидросульфид-ионов по схеме $\text{Fe}(\text{HS})_{\text{адс}} + \text{ИНГ}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{HSИНГ})_{\text{адс}}$. Также анионный характер защищающей добавки в какой-то мере га-

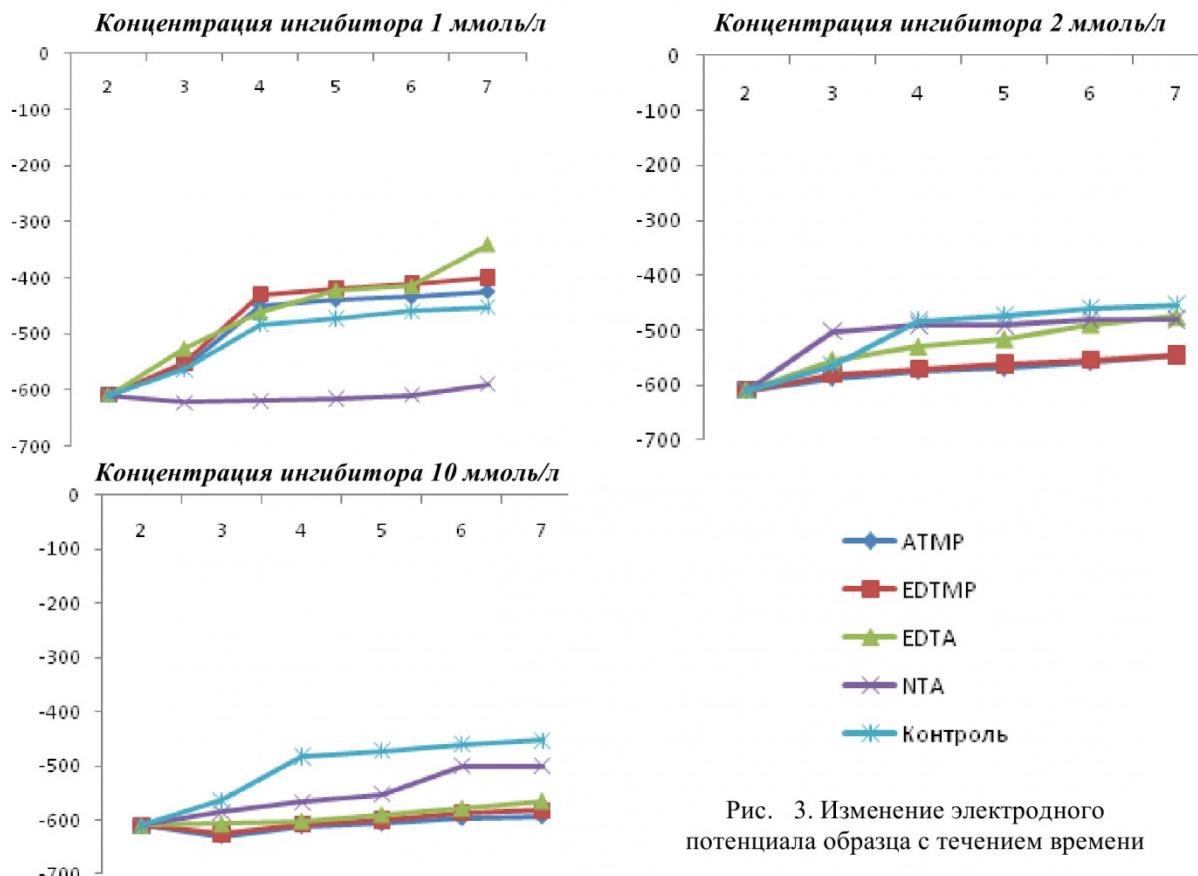


Рис. 3. Изменение электродного потенциала образца с течением времени

сится хелатированием и невысокой возможностью диссоциировать в кислой сероводородной среде, что способствует если не хемо-, то электросорбции у фосфонатов (уменьшается суммарный отрицательный заряд гидроксильов). Электроны на катод не передаются, и происходит увеличение данного потенциала (приводится в мВ) см. рис. 3.

В случае фосфонатов подключаются силы физической адсорбции на отрицательно заряженной поверхности металла благодаря атомам фосфора. В случае азотоганических комплексонов доля отрицательных зарядов в молекуле падает, а эффективных центров химической адсорбции – атомов азота – становится больше, поэтому они являются лучшими, хотя имеется точка зрения, что на адсорбционноменее активных участках, где реализуются более слабые физические силы, с течением времени связь упрочняется за счет возникновения донорно-акцепторных связей. Основность аминных азотов в молекулах комплексонов возрастает пропорционально количеству соединенных с ними метиленфосфоновых групп, что упрочняет хемосорбционную связь донорного азота с металлом, а остальные заместители резко уменьшают стабильность связи с металлом [4]. Иная картина наблюдается при росте концентрации каждого ингибитора вследствие наличия явного анионного характера. Отрицательный конец диполя $\text{FeHS}_{\text{адс}}$, направленный в сторону раствора, в большей степени отталкивает такие молекулы, и катализитическое действие сероводорода не снижается. От концентрации к концентрации ОС

не происходит остановки скорости анодного процесса, следовательно, возрастает и ф.

Склонность к хелатированию катионов Fe^{2+} снижают ингибирующие свойства комплексонов, так как теряется донорная способность атомов азота, электронная пара которых в этом случае вовлечена в «клешню». В то же время гидроксильные кислороды при этом теряют отрицательные заряды, и одной из двух электронных пар они способствуют химической адсорбции на поверхности металла, что, по-видимому, тоже вносит вклад в общую защиту от коррозии. Катион Fe^{2+} в составе молекулы мало способствует электросорбции по причине невысокой плотности заряда на нем, что связано с его размерами. Склонность к хелатированию катионов Fe^{2+} скорее, увеличивает разрушение модельного образца.

В значение скорости коррозии К вносят вклад три фактора, действующие совместно: с одной стороны, это способность и шансы к адсорбции молекул ОС, а с другой – биоцидное действие на СВБ, что напрямую влечет падение концентрации биогенного сероводорода. Третья же причина состоит в собственной деполяризаторной способности клеток СВБ[1], реализуемой на катодах модельного образца

Изменение К в случае данных ОС возможно приурочить к способности к адсорбции и к состоянию их молекул в данный момент времени нахождения в растворе. В момент внесения в пробирку дозы комплексона pH среды равно 7,8. Это даёт сильный отрицательный заряд молекулы,

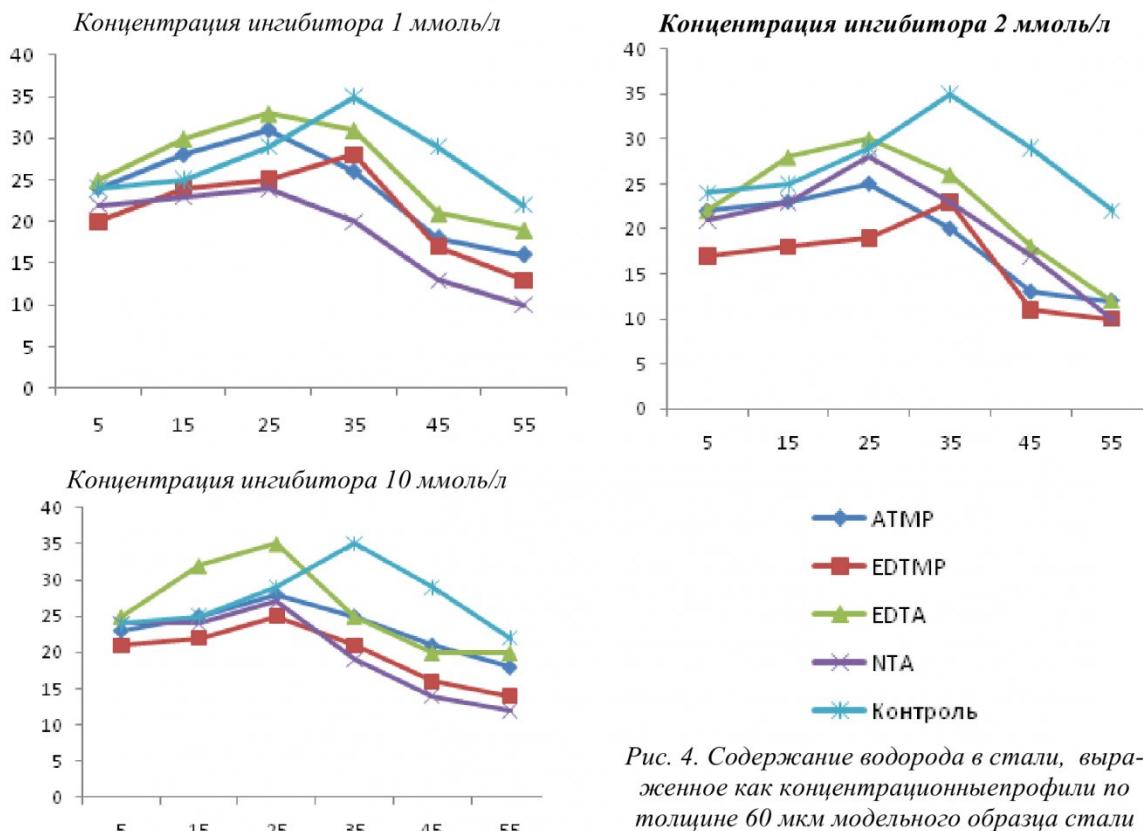


Рис. 4. Содержание водорода в стали, выраженное как концентрационные профили по толщине 60 мкм модельного образца стали

порождаемый кислородом гидроксилов, вследствие чего потенциал φ стали принимает резкоотрицательное значение с ростом концентрации, т.е. с ростом «отрицательного» вклада в двойной электрический слой; на практике это дает стимулирование коррозии. Когда среда закисляется, отрицательный заряд гидроксилов гасится. В это время добавка начинает ингибировать коррозию.

Ингибирование коррозии реализуется из-за наличия эффективных центров адсорбции (атомов азота и кислорода, могущих поставить свои электроны на d-орбитали атомов металла), а атом фосфора, наряду с получающимся внутримолекулярным NH^+ , вносит вклад в физическую адсорбцию. Но более весомый вклад структуры ОС в явление ускорения коррозии вносится наличием высокого отрицательного заряда, отталкивающего молекулы ОС от отрицательных концов диполей $\text{FeHS}^-_{\text{адс}}$; отрицательные полюса последних как раз и направлены в раствор. Эти аддукты увеличивают ($-\phi$), что ведет к ускорению анодного и катодного процессов. Это реализуется на практике в том, что от концентрации к концентрации ОС потенциал образца делается все более отрицательным. Наличие сопряжения среди фосфоновых кислотных групп и карбоксилов с высокой подвижностью облака кратной связи делает данные молекулы очень реакционноспособными – они служат катодными деполяризаторами разряда H_3O^+ , что тоже отражается в стимулировании К.

H_2S также является сильным стимулятором водородного окрупчивания стали, что приведено ниже в виде общепринятой величины мл водорода

на 100 г стали (рис. 4):

Из чертежа видно, что максимум приходится на глубину 25 мкм слоя (в контроле и экспозиции с EDTMP при 35 мкм) стали из снимаемых 55 мкм. Заметна степень наводороживания от бактерицидной и ингибиторной способности вещества, но еще более тесная связь наблюдается со скоростью коррозии: при высоких ее скоростях происходит превышение водородсодержания по сравнению с контролем, поскольку аддукт $\text{FeHS}^-_{\text{адс}}$ ответственен также и за повышение наводороживания, которое происходит при адсорбции атомов H, переходящих с катодов на поверхности металла, а также при переносе H^+ из раствора на электрод, что предотвращает каталитическую катодную реакцию. Под влиянием кислотной среды аддукт $\text{FeHS}^-_{\text{адс}}$ превращается в $\text{Fe}(\text{HSH})_{\text{адс}}$, и притяжение ингибитора дает $\text{Fe}(\text{HSINH})_{\text{адс}}$, который не акцептирует электроны, порождаемые анодным процессом, по реакции $\text{Fe}(\text{HSH})_{\text{адс}} + \text{e} \rightarrow \text{FeHS}^-_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}}$, что и уменьшает наводороживание. Но с ослаблением связей между атомами металла (чему немало способствуют применяемые молекулы ингибиторов в связи с очень выраженной склонностью к хелатированию) и интенсивным образованием FeS (из-за Fe^{2+}), который уменьшает рекомбинацию атомов H, – все это усиливает наводороживание – в данном аспекте проблемы приходится мириться.

Меньшее значение имеют химическое взаимодействие сероводорода с металлом $2\text{Fe} + 2\text{HSH} \rightarrow 2\text{FeS} + 2\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2$ и каталитическое – на сульфиде железа – разложение сероводорода



Выводы

В рамках статьи была подтверждена общая тенденция о вкладе в ингибирование коррозии зарядов на таких атомах структуры соединения, как азота и кислорода, благодаря электронным парам которых достигается химическая адсорбция таких ОС на поверхности металла. В большинстве написанных на эту тематику диссертаций, где сравнивают лишь бактерицидное и ингибирующее действие ОС, указывают на синергизм этих действий в миссии защиты металла от коррозии. В нашем же исследовании ОС, наряду с азотом со-

держащие также атомы фосфора, показали себя слабыми бактерицидами, в то же время их ингибирующий коррозию эффект был выше, нежели у ОС, которые в своей структуре несут лишь атомы азота. У последних прослеживается обратный эффект.

Неадекватность защитного действия отрицательно заряженных частиц была подтверждена полностью в данном исследовании и очень конкретизирована, что является новизной исследования кафедры химии БФУ им. Канта в тематике подобных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аббасов В.М., Мамедов И.А., Абдуллаев Е. М. Защита стали от сероводородной коррозии с применением бактерицидов // Защита металлов. 1995. Т. 31. №2.С. 206-208.
2. Гарг Г.Н., Саньял Б., Пандей Г.Н. Микробиологическая коррозия, вызываемая СВБ // Биоповреждения в строительстве / под ред. Ф.М. Иванова, С. Н. Горшина. М.: Стройиздат, 1984.С. 222-230.
3. Гориленко Н.Н. Влияние коррозии стали на развитие смешанной культуры сульфатредукторов // Коррозия и защита металлов: межвузовский тематический сборник научных трудов. Калининград, 1988. Вып. 7.
4. Комплексоны и комплексонаты металлов/ Н.М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. М.: Химия, 1988. 544 с.
5. Погребова И.С., Пурин Л.М.. и др. Электрохимические и биологические аспекты стабилизирования процессов коррозии металлов в агрессивных средах // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2000. Т. 2. №1.С. 479-481.
6. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / под ред. Н.С. Егорова. М.: Изд-во МГУ, 1985.
7. Семенов Д. И., Трегубенко И. П. Комплексоны в биологии и медицине. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984.
8. Терюшева С.А., Белоглазов С.М., Белоглазов Г.С. 1,4-гидрохиноны как ингибиторы коррозии и наводороживания конструкционной стали в средах с сульфатредуцирующими бактериями // Практика противокоррозионной защиты. М., 2008. № 4 (50). С. 60-65.

Поступило в редакцию 27.05.2015

UDC 544.653.2

USING NITRO- AND NITROPHOSPHOORGANIC COMPLEXONES SUBSTANCES AS BIOCIDES AND INHIBITORS OF THE MICROBIOLOGICAL CORROSION GENERATED BY DESULFOVIBRIO DESULFURICANS

Sikachina Andrey A.,

the post-graduate student of faculty of chemistry e-mail: sikachina@list.ru

Kant Baltic Federal University; 2 street Universitetskaya, Kaliningrad, 238750, Russian Federation

Abstract. It is carried out research of corrosion rate and hydrogen adsorption a modelling sample of steel of mark st3 the environment of microbiological corrosion with participation of memory culture of sulfatereduction bacteria. Accompanying researches, such as redox potentials of a sample and the corrosion environment, were spent by daily 7-day's cycles. Daily modifications of these sizes were measured and their dependence on exposure time was examined.

Keywords: phosphonates, complexones, sulfatereduction bacteria, hydrogen rate, hydrogen adsorption, potential of a sample, potential of environment, steel -3

REFERENCES

1. Abbasov V.M., Mamedov I.A., Abdullaev E. M. Zashhita stali ot serovodorodnoj korrozii s prime-nieniem baktericidov // Zashhita metallov. 1995. Т. 31. №2.С. 206-208.

2. Garg G.N., San'jal B., Pandey G.N. Mikrobiologicheskaja korrozija, vyzyvaemaja SVB // Biopovrezhdenija v stroitel'stve / pod red. F.M. Ivanova, S. N. Gorshina. M.: Strojizdat, 1984. S. 222-230.
3. Gorilenko N.N. Vlijanie korrozii stali na razvitiye smeshannoj kul'tury sul'fatreduktorov // Korrozija i zashchita metallov: mezhvuzovskij tematicheskij sbornik nauchnyh trudov. Kaliningrad, 1988. Vyp. 7.
4. Kompleksnye i kompleksonaty metallov/N. M. Djatlova, V. Ja. Temkina, K. I. Popov. M.: Himija, 1988. 544 s.
5. Pogrebova I.S., Purin L.M., Kozlova I.A. i dr. Jelektrohimicheskie i biologicheskie aspekty stabilizirovaniya processov korrozii metallov v agressivnyh sredah // Fiziko-himichnamehanika materialov. 2000. T. 2. №1. S. 479-481.
6. Rukovodstvo k prakticheskim zanjatijam po mikrobiologii / pod red. N.S. Egorova. M.: Izd-vo MGU, 1985.
7. Semenov D. I., Tregubenko I. P. Kompleksnye v biologii i medicine. Sverdlovsk: UNC AN SSSR, 1984.
8. Terjusheva S.A., Beloglazov S.M., Beloglazov G.S. 1,4-gidrochinony kak ingibitory korrozii i navodorozhivaniya konstrukcionnoj stali v sredah s sul'fatreducirujushhimi bakterijami // Praktika protivokorozionnoj zashchity. M., 2008. № 4 (50). S. 60-65.

Received:27.05.2015