

11. Барбаш В.А., Трембус І.В., Алексеева М.С. Отримання волокнистих напівфабрикатів із нових рослин // Вісн. НТУУ «КПІ». Хім. інженерія, екологія та ресурсозбереження. — 2010. — № 1. — С. 79–83
12. Барбаш В.А., Трембус І.В. Волокнистые полуфабрикаты из стеблей сои в производстве бумаги и картона // Упаковка. — 2010. — № 1. — С. 22–24.

Поступила в редакцию 11.01.12

**Барбаш В.А., Трембус И.В.,  
Оксентюк Н.Н., Примаков С.Ф.**

*Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

### **Альтернативное сырье для получения органосольвентных волокнистых полуфабрикатов**

The usage of stalks of hemp and multiyear sorghum as alternative raw materials for obtaining organosolvent pulp was studied. Chemical composition of plants was identified. Influence of temperature and duration of alkali-sulphite-alcohol delignification on the quality indexes of pulp obtained from the stems of hemp and multiyear sorghum was researched. Indexes of lignin extraction selectivity from the researched plants were calculated. Physical and chemical indexes of obtained organosolvent pulp testify to possibility of their usage in production of pulp and paper products.

**Key words:** organosolvent delignification, hemp, multiyear sorghum, pulp, selectivity.

Received January 11, 2012

УДК 579.26:620.193.925

**Бондарь Е.С.<sup>1</sup>, Сизая О.И.<sup>2</sup>, Ходаченко А.Н.<sup>1</sup>,  
Демченко Н.Р.<sup>1</sup>, Савченко О.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Черниговский национальный педагогический университет

<sup>2</sup> Черниговский государственный технологический университет

### **Ингибирование биокоррозии стали композициями на основе растительного сырья**

В рядах производных триазолоазепинилацетонитрила, тиатриазин диоксида и бромидов имидазоазепиния выявлены ингибиторы биокоррозии малоуглеродистой стали с биоцидным действием. Максимальный защитный эффект (94,7 %) в нейтральной среде с высокой концентрацией коррозионно-опасных микроорганизмов проявляет бромид имидазоазепиния, для которого установлено биоцидное действие на сульфатовосстанавливающие, железовосстанавливающие и денитрифицирующие бактерии. Его использование для модификации ингибитора МГ-ЧДТУ на основе поверхностно-активных веществ растительного происхождения позволило получить эффективную (97,9 %) синергетическую композицию для защиты малоуглеродистой стали от коррозии в водно-солевой среде с бактериальной сульфатредукцией.

**Ключевые слова:** малоуглеродистая сталь, биокоррозия, ингибитор.

У рядах похідних триазолоазепінілацетонітрилу, тіатриазин діоксиду та бромідів імідазоазепінію виявлено інгібітори біокорозії маловуглецевої сталі з біоцидною дією. Максимальний захисний ефект (94,7 %) у нейтральному середовищі з високою концентрацією корозійно-небезпечних мікроорганізмів проявляє бромід імідазоазепінію, для якого встановлено біоцидну дію на сульфатвідновлювальні, залізовідновлювальні та денітрифікувальні бактерії. Його використання для модифікації інгібітора МГ-ЧДТУ на основі поверхнево-активних речовин рослинного походження дало змогу отримати ефективну (97,9 %) синергетичну композицію для захисту маловуглецевої сталі від корозії у водно-сольовому середовищі з бактерійною сульфатредукцією.

**Ключові слова:** маловуглецева сталь, біокорозія, інгібітор.

Технологические процессы в средах с бактериальной сульфатредукцией распространены в нефтедобыче (от бурения скважин до транспортировки), при очистке сточных вод, обеспечении водоснабжения, добыче и переработке сульфидов металлов [1].

Для предупреждения микробной коррозии при проведении указанных процессов используют ингибиторы с биоцидным действием, например, Катасол 28-5-1/н (ТУ 2482-002-49811247-08) [1], Азимут-14 (ТУ 241-187-00203312-98) и др. [2]. Поскольку сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ) — главный фактор биокоррозии [3], а их спутники железовосстанавливающие бактерии (ЖВБ) и денитрифицирующие бактерии (ДНБ) способны адаптироваться к биоцидам, эффективность применяемых препаратов со временем снижается. Это требует разработки новых ингибирующих составов с биоцидным действием. Перспективными в этом плане являются азотсодержащие гетероциклические соединения, в том числе содержащие триазолоазепиниевый цикл [4].

Ингибитор МГ-ЧДТУ на основе поверхностно-активного вещества (ПАВ) — модифицированного растительного масла — обеспечивает высокую защиту стали от коррозии в нейтральной среде, проявляет активность по отношению к биообрастанию водорослями и биоцидное действие к мезофильным анаэробным и факультативно аэробным микроорганизмам [5, 6]. Недостатком ингибитора МГ-ЧДТУ является невысокая эффективность при защите стали от коррозии, инициированной СВБ, в нейтральных средах.

Цель работы — разработка эффективных композиций для защиты стали в водно-солевой среде с бактериальной сульфатредукцией с использованием растительной основы ингибитора МГ-ЧДТУ и гетероциклических соединений с биоцидными свойствами.

Исследовали производные триазолоазепинилацетонитрила (ТАА), тиатриазин диоксида (ТД), бромиды имидазоазепиния (БИА) (рис.1) и композиции модифицированного растительного масла с добавкой веществ, указанных рядов

соединений. Вещества I–IV синтезированы по методике, описанной в [7], V–VII — согласно [8], VIII–X предоставлены А.М.Демченко. Строение молекул подтверждено методами физико-химического анализа (ПМР- и масс-спектроскопия).

Исследования проводили аналитическими (гравиметрия, иодометрическое титрование) и микробиологическими методами.

Гравиметрические коррозионные исследования проводили в водно-солевой среде Постгейта «В» (П«В») на стали СтЗпс (пластины, 24 см<sup>2</sup>). Для приготовления среды П«В» в 1 л воды растворяли компоненты: 0,5 г КН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub>; 1,0 г NH<sub>4</sub>Cl; 1,0 г СаSO<sub>4</sub>·2 Н<sub>2</sub>O; 2,0 г MgSO<sub>4</sub>; 3,5 г лактата кальция; 10 мл 5,0 %-го дрожжевого экстракта; 10 мл 5,0 %-го раствора FeSO<sub>4</sub> в 1,0 %-й HCl; 2 мл 5,0 %-го раствора аскорбиновой кислоты. Доводили pH до 7,5 раствором NaHCO<sub>3</sub> (5,0 %) [9]. В среду вносили 10 % (мас.) суспензии 3-суточного коррозионного микробного сообщества (КМС), которое содержало СВБ, ЖВБ и ДНБ. Титр СВБ — 1·10<sup>8</sup> кл./мл, ЖВБ — 6·10<sup>6</sup> кл./мл, ДНБ — 6·10<sup>5</sup> кл./мл. Микроорганизмы были выделены из почвы, которая непосредственно контактировала с корродирующей металлической поверхностью, методом накопительных культур на соответствующих жидких питательных средах [9].

По потере массы образцов рассчитывали показатели: скорость коррозии  $K_m = (m_1 - m_2) / (S \cdot \tau)$ , г/(м<sup>2</sup>·ч); глубинный показатель  $\Pi = K_m \cdot 8,76 / 7,86$ , мм/год; коэффициент торможения коррозионного процесса  $\gamma_m = K_m / K_m'$ ; защитный эффект  $Z_m = (1 - 1/\gamma_m) \cdot 100$  % (здесь  $m_1, m_2$  — масса образца до и после испытания,

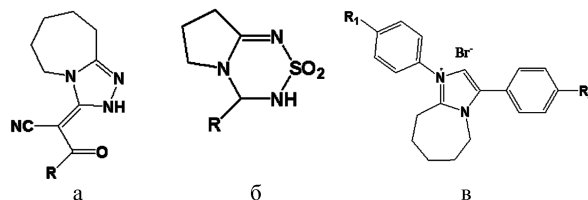


Рис.1. Азотсодержащие гетероциклические соединения: производные ТАА (а), где R: —CH<sub>3</sub> (I); —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (II); —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (III); —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (IV); производные ТД (б), где R: —H (V); —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VI); —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (VII); БИА (в), где R<sub>1</sub> = —H, R<sub>2</sub> = —H (VIII); R = —Cl, R<sub>2</sub> = —H (IX); R<sub>1</sub> = —H, R<sub>2</sub> = —Cl (X).

г; S — площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>; τ — время исследования, ч; K<sub>m</sub>, K<sub>m</sub>' — скорость коррозии без и с исследуемыми добавками). Время испытаний в жидкой среде 240 ч. Концентрация исследуемых веществ 1,0 г/л, композиций — 4 г/л.

Количество (титр) бактерий в суспензии (планктонные клетки) и биопленке (адгезированные клетки) определяли методом предельных 10-кратных разведений при высеве соответствующей суспензии на жидкие питательные среды; СВБ выделяли на среде П«В» [9]. Культивирование микроорганизмов проводили при температуре 28 ± 2 °С. Бактерии из образцов на образцах стали биопленки снимали в фиксированный объем 50 мл раствора фосфатного буфера (0,1 моль/л, рН 7) с использованием ультразвука (частота 35 кГц, дважды по 30 с с интервалом 60 с, прибор УЗМ-003/Н).

Биоцидные свойства исследованных веществ к накопительным культурам (3-суточные) СВБ (титр 10<sup>8</sup> кл./мл), ЖВБ и ДНБ (титр 10<sup>6</sup> кл./мл) определяли методом диффузии в агар с использованием бумажных дисков, пропитанных 0,1; 0,2; 2,0 %-ми спиртовыми растворами пестицидов и оценивали по диаметру зоны угнетения роста микроорганизмов [9].

Концентрацию биогенного сероводорода в суспензии после коррозионных испытаний определяли методом иодометрического титрования [10].

Показатель липофильности молекул (lg P) рассчитывали с помощью пакета программ ChemOffice 9.0 (Cambridge Soft Corporation).

Статистическую обработку результатов (повторность 3-кратная) проводили для уровня значительности 0,05 с учетом t-распределения. Относительная погрешность приведенных результатов не превышает 10 %.

**Таблица 1. Показатели влияния производных ТАА, ТД и БИА на биокоррозию стали СтЗпс**

Вещество	γ <sub>m</sub>	Z <sub>m</sub> , %	Концентрация H <sub>2</sub> S, % от контроля*	Численность СВБ	
				в суспензии**	в биопленке***
II	7,9	87,3	9,1	10 <sup>4</sup>	10
III	1,2	16,6	42,8	10	10
IV	1,8	44,4	28,5	10	10
V	1,5	33,3	22,2	10	10
VI	0,8	—	80,1	10	10
VII	1,6	37,5	15,9	10	10
VIII	14,1	92,9	13,1	10	10
IX	18,9	94,7	8,8	10	10
X	10,8	90,7	19,7	10	10

\*Контроль 126 мг/л; \*\*контроль 10<sup>7</sup>; \*\*\*контроль 10<sup>5</sup>.

Гравиметрическим методом установлено, что при коррозии стали СтЗпс в нейтральной среде с бактериальной сульфатредукцией защитное действие в ряду производных ТАА проявляют вещества II–IV, производных ТД — V, VII, БИА — VIII–X (табл.1). При этом все вещества влияют на численность СВБ и в суспензии, и в биопленке.

Максимальный защитный эффект (94,7 %) проявляет вещество IX, оказывающее наибольшее воздействие на СВБ в биопленке (численность бактерий уменьшается на 4 порядка). В суспензии количество СВБ составляет 10<sup>4</sup> кл./мл, при этом концентрация сероводорода минимальна (11 мг/л), что указывает на значительное угнетение процесса сульфатредукции микроорганизмов. Высокое ингибирующее действие также установлено для БИА X и VIII и производного ТАА с фенильным радикалом (II). При этом вещество II оказы-

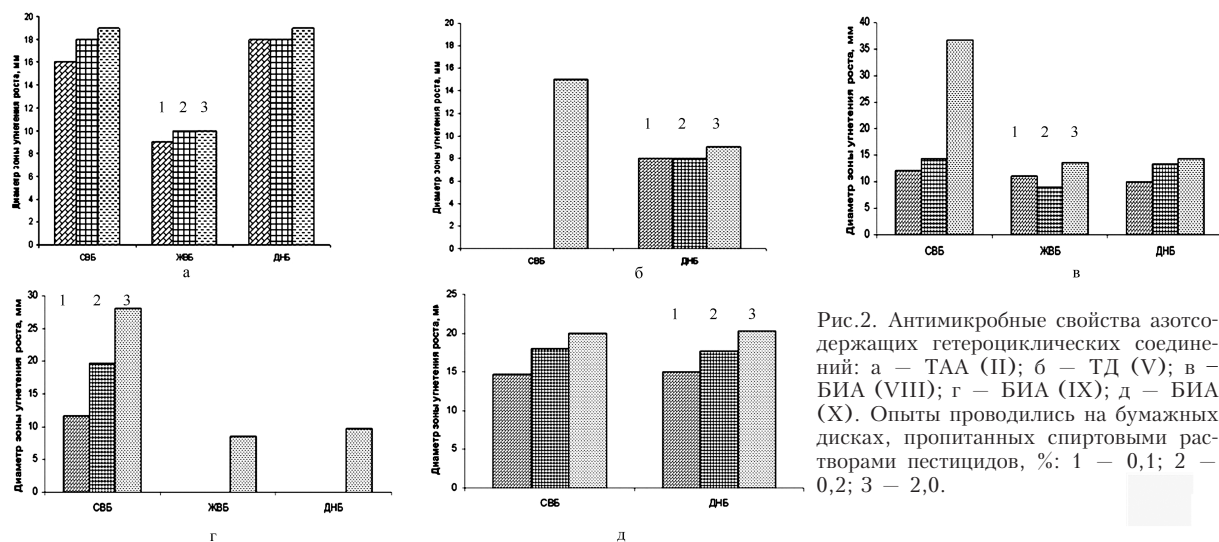


Рис.2. Антимикробные свойства азотсодержащих гетероциклических соединений: а — ТАА (II); б — ТД (V); в — БИА (VIII); г — БИА (IX); д — БИА (X). Опыты проводились на бумажных дисках, пропитанных спиртовыми растворами пестицидов, %: 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 2,0.

**Таблица 2. Противокоррозионное действие композиций на основе растительного сырья при коррозии стали СтЗпс в среде П«В» с бактериальной сульфат-редукцией**

Композиция	Состав	$K_{m, \gamma}$ г/(М <sup>2</sup> ·ч)	П, мм/год	$\gamma_m$	$Z_m$ , %
Без ингибитора	2,38·10 <sup>-1</sup>	2,67·10 <sup>-1</sup>	–	–	–
МГ-ЧДТУ	82 % ПАВ + 18 % СД*	6,63·10 <sup>-1</sup>	7,43·10 <sup>-1</sup>	3,59	72,2
ПАВ		2,03·10 <sup>-2</sup>	2,27·10 <sup>-1</sup>	1,17	14,5
К-1	95 %ПАВ + 5 % П	7,93·10 <sup>-1</sup>	8,88·10 <sup>-1</sup>	3,00	66,7
К-2	90 % ПАВ + 10 % П	5,62·10 <sup>-1</sup>	6,29·10 <sup>-1</sup>	4,23	76,4
К-3	82 % ПАВ + 18 % П	2,61·10 <sup>-1</sup>	2,92·10 <sup>-1</sup>	9,10	89,0
К-4	75 % ПАВ + 25 % П	4,28·10 <sup>-1</sup>	4,79·10 <sup>-1</sup>	5,65	82,3
К-5	82 % ПАВ + 18 % П	5,09·10 <sup>-1</sup>	5,70·10 <sup>-1</sup>	4,68	79,0
К-6	82 % ПАВ + 18 % V	1,70·10 <sup>-1</sup>	1,90·10 <sup>-1</sup>	0,14	–
К-7	82 % ПАВ + 18 % VII	1,17·10 <sup>-1</sup>	1,31·10 <sup>-1</sup>	2,05	51,0
К-8	82 % ПАВ + 18 % VIII	9,66·10 <sup>-1</sup>	1,08·10 <sup>-1</sup>	24,65	95,9
К-9	82 % ПАВ + 18 % IX	4,82·10 <sup>-1</sup>	5,41·10 <sup>-1</sup>	49,30	97,9
К-10	82 % ПАВ + 18 % X	5,47·10 <sup>-1</sup>	6,13·10 <sup>-1</sup>	43,5	97,7

\* СД – синергетическая добавка.

вает максимальное влияние на численность планктонных СВБ и бактерий биоленки, которое снижается на 5 и 4 порядка соответственно, и их физиологическую активность (концентрация сероводорода в среде снижается в 11 раз). Вещества I и VI слабее других влияют на численность СВБ и практически не изменяют их сульфатредуцирующей активности, что объясняет некоторое усиление коррозии в их присутствии.

Производные тиатриазин диоксида оказывают меньшее влияние на численность бактерий в суспензии и биоленке, а также активность СВБ по сравнению с производными триаолоазепинил-ацетонитрила и бромидами имидазоазепиния.

Оценка биоцидных свойств методом диффузии в агар показала, что вещества II, V, VIII–X проявляют антимикробное действие (рис.2). При этом вещества II, V, VIII–X проявляют биоцидные свойства по отношению к СВБ и ДНБ; вещества II, VIII, IX также угнетают рост ЖВБ. К эффективным биоцидам можно отнести БИА и производное ТАА с фенильным радикалом, что согласуется с их наибольшим ингибирующим действием (более 87 %) (см. табл.1). Замена фенильного радикала на метильный (вещество I) или замещенное бензольное ядро (вещества III, IV) у ТАА, а также введение радикала –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> или –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в конденсированный цикл ТД приводит к исчезновению биоцидного действия и снижению ингибирующих свойств в условиях биокоррозии, инициируемой СВБ.

Выявленные биоцидные свойства производного ТАА (II), ТД (V) и БИА (VIII–X) обусловлены разными механизмами их действия, на что

указывает показатель липофильности – один из основных параметров молекулярной структуры, который используют для оценки связи структуры молекул с биологической активностью. Значения коэффициента липофильности исследованных веществ Ig P: II – 2,40; V – (–0,11); VIII – 5,30; IX – 6,13; X – 6,01.

Вещество V обладает гидрофильными свойствами (Ig P < 0) и, вероятно, адсорбируясь на поверхности клеточной мембраны, нарушает ее полупроницаемость и блокирует перенос вещества. Вещество II липофильно, согласно [11], способно проникать через клеточную мембрану, реагировать с нуклеофильными центрами белковых молекул, блокируя деление клеток. Вещества VIII–X липофильны, но

не способны проникать через мембрану, а могут только погружаться в нее и, удерживаясь в билипидном слое, влиять на функционирование бактериальной клетки, то есть действовать опосредованно через влияние на трансмембранные белки [11].

Для достижения поставленной в работе цели, оценивали ингибирующее действие композиций на основе растительного сырья и производных ТАА, ТД и БИА с биоцидным действием (табл.2). Установлено, что наибольший защитный эффект проявляет композиция К-9, содержащая 18 % вещества IX, что обусловлено синергетическим эффектом ее компонентов ( $\gamma_m(K-9) \gg \gamma_m(IX) + \gamma_m(ПАВ)$ ). Синергетическое действие компонентов также характерно для композиций К-5, К-8, К-10, хотя значение  $Z_m$  ниже, чем для К-9, на 18,9; 2,0; 0,2 % соответственно. Действие компонентов композиции К-3, содержащей оптимальное количество вещества II, является аддитивным. При этом защитный эффект К-3 на 10 % выше, чем у К-5, и на 8,9 % ниже, чем у К-9.

Контроль численности СВБ в планктоне и биоленке показал, что их рост полностью подавлен при использовании композиций К-3, К-6–К-10, ингибитора МГ-ЧДТУ и ПАВ растительного происхождения. Концентрация биогенного сероводорода в среде после испытаний предложенных композиций составляла до 10 % от контроля, что может быть объяснено физиологической активностью спутников СВБ. Для К-5 в планктоне обнаружено 10<sup>1</sup> кл./мл СВБ.

Таким образом, в рядах БИА, производных ТАА и ТД выявлены ингибиторы биокоррозии малоуглеродистой стали с биоцидным действи-

ем. Наибольший защитный эффект (94,7 %) в нейтральной среде с высокой концентрацией СВБ проявляет бромид 1-(пара-хлорфенил)-3-фенил-6,7,8,9-тетрагидро-5Н-имидазо[1,2-а]азепиния, для которого установлено биоцидное действие на СВБ, ЖВБ и ДНБ. Использование данного соединения для модификации ингибитора МГ-ЧДТУ позволило получить эффективную синергетическую композицию для защиты малоуглеродистой стали от коррозии в водно-солевой среде с бактериальной сульфатредукцией (степень защиты 97,9 %).

### Список литературы

1. Зеленая С.А., Зеленый М.Ц., Юров В.В. и др. Разработка и производство химических реагентов для технологических процессов добычи и транспорта нефти // Коррозия. Территории Нефтегаз. — 2008. — № 3. — С. 22–23.
2. Мурыгина В.П., Гладченко М.А., Каложный С.В. и др. Способы подавления биодеструкции нефти в процессе ее хранения. Ч. 1 // Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний. — 2010. — № 1. — С. 28–36.
3. Андреюк К.І., Козлова І.П., Коптева Ж.П. та ін. Мікробна корозія підземних споруд. — Київ : Наук. думка, 2005. — 258 с.
4. Демченко А.М., Назаренко К.Г., Макей А.П. и др. Синтез, противокоррозионная и биоцидная активность производных триазолоазепина // Журн. прикл. химии. — 2004. — Т. 77, вып. 5. — С. 794–797.
5. Деклар. пат. Укр. на корис. модель 8626, МПК<sup>7</sup> С 23 F 11/10. Інгібітор корозії / О.І.Сиза, О.М.Савченко, С.В.Гаценко. — Опубл. 15.08.05, Бюл. № 8.
6. Савченко О.Н., Сизая О.И. Ингибиторная защита системы теплообменного оборудования промышленных предприятий от коррозии и бактериального загрязнения // Экологические и ресурсосбережение. — 2005. — № 3. — С. 20–24.
7. Курмакова І., Макей О., Новик А. 4,5-заміщені триазоліацетонітрили як інгібітори корозії сталі в кислому хлоридному середовищі // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів : Спецвип. журн. «Фіз.-хім. механіка матеріалів». — 2006. — Т. 2, № 5. — С. 869–873.
8. Khodachenko A.N., Shivanyuk A.N., Shishkina S.V. et al. A Facile Synthesis of Annulated Thiatriazine Dioxides // SYNTHESIS. — 2010. — № 15. — P. 2588–2598.
9. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д.Г.Звягинцева. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1991. — 302 с.
10. Васильев В.П. Аналитическая химия. Гравиметрические и титриметрические методы анализа. — М. : Высш. шк., 1989. — 320 с.
11. Орлов В.Д., Липсон В.В., Иванов В.В. Медицин. химия. — Харьков : Фолио, 2005. — 461 с.

Поступила в редакцию 04.01.12

***Bondar E.S.<sup>1</sup>, Syza O.I.<sup>2</sup>, Khodachenko A.N.<sup>1</sup>,  
Demchenko N.R.<sup>1</sup>, Savchenko O.N.<sup>2</sup>***

## **Inhibition Biocorrosion of Steel by Plant Origin Compositions**

<sup>1</sup> *Chernigov National Pedagogical University*

<sup>2</sup> *Chernigov State Technological University*

The inhibitors of biocorrosion of mild steel with biocide action in the ranks of triazoleazepinilacetoneitrile, thiatriazin dioxide derivatives and imidazoazepinium bromides have been explored. Imidazoazepinium bromide shows the maximum protective effect (94,7 %) in the neutral medium with high concentration of corrosion-active microorganisms. Imidazoazepinium bromide has biocide action on sulphatereducing, ironreducing, denitrification bacteria. Its use for modification of the inhibitor MG-CHDTU based on surfactants with vegetable origin has allowed to get efficient (97,9 %) synergetic composition for protection from corrosion of mild steel in water-salt medium with bacterial sulphatereduction.

**Key words:** biocorrosion mild steel, inhibitor.

Received January 4, 2012