

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. Г.В. КАРПЕНКА

**Бондар Олена Сергіївна**



УДК 620.193+620.197.3

**РОЗРОБЛЕННЯ ІНГІБІТОРІВ МІКРОБНОЇ ТА КИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ  
ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ НА ОСНОВІ НІТРОГЕНОВМІСНИХ  
ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК**

05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів – 2013

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Чернігівському національному педагогічному університеті імені Т.Г. Шевченка МОН України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**СИЗА Ольга Іллівна,**  
Чернігівський національний технологічний університет  
МОН України, завідувач кафедри харчових технологій,  
хімії та безпеки життєдіяльності.

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**ЧИГИРИНЕЦЬ Олена Едуардівна,**  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут» МОН України,  
завідувач кафедри фізичної хімії

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник  
**СЛОБОДЯН Звеномира Володимирівна,**  
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка  
НАН України (Львів), старший науковий співробітник  
відділу корозійно-водневої деградації та захисту  
матеріалів

Захист відбудеться « 25 » грудня \_\_\_\_\_ 2013 р. о « 16 » годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.226.02 у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України за адресою: 79060, Львів, вул. Наукова, 5.  
З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, 79060, Львів, вул. Наукова, 5.

Автореферат розісланий « 22 » листопада \_\_\_\_\_ 2013 р.

*Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради*



**І.М. ПОГРЕЛЮК**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Значна частина промислових конструкцій піддаються при експлуатації одночасній дії декількох видів корозії, в тому числі мікробної, частка якої може сягати 50%. Щорічні втрати металу від біопошкоджень у розвинутих країнах оцінюють у  $10^6$ - $10^7$  доларів США. Незважаючи на вдосконалення методів захисту, частина трубопроводів, які пошкоджуються мікроорганізмами, щорічно зростає на 3-4%. Як показує статистика, корозійні руйнування відбуваються головним чином на ділянках, які контактують з сільськогосподарськими угіддями. При цьому проблема підвищення агресивності ґрунтів при внесенні хімічних препаратів, зокрема, пестицидів, залишається практично не вивченою.

У зв'язку з цим актуальним завданням є дослідження чинників підвищення корозивної агресивності ґрунтів та забезпечення безаварійної експлуатації підземних трубопроводів шляхом підвищення ефективності протикорозійного захисту, а саме, розробки та впровадження нових активних інгібіторів мікробної корозії та модифікації існуючих матеріалів для захисних покриттів. У промисловості використовують інгібітори-біоциди СНПХ-1004 (ТУ 39-12966038-001-92), БД-2 (ТУ 39-1596-93), ЛВХ-2.3 (ТУ У 24.6-36029050-001:2009) та інші. Основний їх недолік полягає у зниженні протикорозійної дії внаслідок адаптації бактерій до дії інгібіторів, що потребує періодичного оновлення асортименту інгібіторів. У даному напрямку працюють науковці: І. П. Козлова, Л. М. Пуріш, В. І. Вігдоровіч, З. В. Слободян, І. С. Погребова, С. М. Белоглазов, Н. М. Агаєв, Х. Х. Sheng та ін.

Значна частина запропонованих в останні роки інгібіторів з біоцидною дією розроблені на основі синтетичних нітрогеновмісних гетероциклічних сполук. При цьому перспективними, але практично недослідженими, є нові конденсовані сполуки з азепіновим циклом, а також промислові нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки, що синтезуються для потреб фармакологічної галузі. Найбільшого економічного ефекту можна досягти при наявності у інгібіторів здатності гальмувати не лише процес біокорозії, а й корозію у кислих середовищах, що значно розширює спектр їх застосування.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана в межах держбюджетної теми «Пестициди, як техногенний чинник впливу на корозійно небезпечні ґрунтові мікроорганізми та гідробіонти» (№ 0107U001204; 2007-2008 рр.), затвердженої Міністерством освіти і науки України, та науково-дослідної теми кафедри хімії Чернігівського національного педагогічного університету імені Т.Г. Шевченка «Розроблення інгібіторів мікробної та кислотної корозії» (2009-2013 рр.).

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи – визначення впливу пестицидів на корозійну агресивність ґрунтів; розробка і встановлення механізму дії інгібіторів мікробної та кислотної корозії вуглецевої сталі на основі нітрогеновмісних гетероциклічних сполук: нових похідних азолів та промислових біологічно активних речовин.

Відповідно до поставленої мети було визначено такі завдання:

– дослідити вплив пестицидів та продуктів їх природної деградації на процес біокорозії вуглецевих сталей у ґрунті;

- розробити ефективні інгібітори мікробної корозії вуглецевих сталей на основі нових та промислових нітрогеновмісних гетероциклічних сполук;
- з'ясувати особливості впливу нітрогеновмісних гетероциклічних сполук з протимікробними властивостями на процес біокорозії вуглецевих сталей та розробити критерій для відбору ефективних інгібіторів;
- дослідити протикорозійні властивості нових нітрогеновмісних гетероциклічних сполук та промислових біологічно активних речовин при кислотній корозії вуглецевих сталей;
- визначити інгібітори ефективні як при захисті від мікробної, так і кислотної корозії сталі при звичайних і підвищених температурах;
- встановити основні закономірності та механізм протикорозійної дії нових гетероциклічних сполук в кислому середовищі;
- модифікувати склад бітумно-полімерного покриття газопроводів розробленими інгібіторами та композиціями на їх основі для підвищення ефективності захисту сталей від ґрунтової корозії;
- провести прогнозу санітарно-гігієнічну та екологічну оцінку використання нових нітрогеновмісних гетероциклічних сполук і результати дисертаційного дослідження впровадити у практику протикорозійного захисту.

**Об'єкт дослідження:** інгібування мікробної та кислотної корозії вуглецевих сталей новими нітрогеновмісними гетероциклічними сполуками та біологічно активними речовинами.

**Предмет дослідження:** закономірності та механізм протикорозійної дії нітрогеновмісних гетероциклічних сполук в умовах мікробної та кислотної корозії сталей.

**Методи дослідження:** корозійні (гравіметричний, волюмометричний та електрохімічний), мікробіологічні (граничних десятикратних розведень, паперово-дифузійний), адсорбційні (вимірювання крайового кута змочування,  $I-f(\tau)$  –криві), спектральні (ЯМР  $^1H$ , Оже-спектроскопія), аналітичні (йодометричне титрування, хроматографія) статистичне та комп'ютерне моделювання.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше виявлено, що продукти розкладу деяких пестицидів, зокрема *Бетаналу*, стимулюють процеси мікробної корозії сталей у ґрунті, тоді як у водно-сольовому середовищі Постгейта «В», яке є оптимальним для розвитку корозійно агресивних бактерій, всі досліджені пестициди уповільнюють процес мікробної корозії сталі СтЗпс.

Вперше досліджено закономірності протикорозійної дії нових N-вмісних гетероциклічних сполук (похідні триазолоазепінілацетонітрилу, тіатриазин-2,2-діоксиду, імідазоазепінію, ізохінолінію – всього 21 сполука). Визначено їх вплив на кінетичні параметри спряжених електродних процесів при мікробній та кислотній корозії сталей. Доведено, що високий ступінь захисту інгібіторів при мікробній корозії сталі зумовлений антимікробною дією не лише на сульфатвідновлювальні, а й на залізовідновлювальні та денітрифікувальні бактерії.

Вперше запропоновано критерій прогнозного відбору ефективних інгібіторів мікробної корозії, що базується на розрахунку різниці енергій вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{НОМО}$ ) та нижчої вакантної молекулярної

орбіталі ( $E_{LUMO}$ ). Виявлено, що для нітрогеновмісних гетероциклічних сполук необхідно виконання умови:  $(E_{НОМО} - E_{LUMO}) < 8$ .

З'ясовано роль основних реакційних центрів молекул нових гетероциклічних сполук у механізмі інгібування та в активності утворення адсорбційних зв'язків на поверхні металу в кислому хлоридному середовищі. Доведено наявність захисної плівки на поверхні металу, яка має товщину 7-9 нм. Виявлено, що розроблені інгібітори збільшують гідрофобність поверхні сталі і, як наслідок, підвищують протикорозійний захист за рахунок зменшення взаємодії йонів-активаторів корозії з поверхнею металу.

Вперше показана ефективність застосування нових інгібіторів – бромідів імідазоазепінію в якості синергістів в композиціях на основі рослинної сировини для захисту вуглецевих сталей від мікробної корозії (ступінь захисту 95,9-97,9%). Встановлено можливість підвищення протикорозійної стійкості покриття газопроводів в умовах мікробної корозії в ґрунті при модифікації бітумно-полімерної мастики бромідами імідазоазепінію.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено ефективні інгібітори, які при  $C_{In} = 1$  г/л забезпечують ступінь захисту сталі СтЗпс – 94,7% при мікробній корозії та у 10%-ому розчині HCl – 95,9% в інтервалі температур 293-363 К. На підприємстві ПП «БМГ-Я» (м. Чернігів) проведено промисловодослідні випробування нових інгібіторів БІА-II та БІА-III, які рекомендовані для процесів травлення маловуглецевої сталі в кислих хлоридних розчинах.

Протимікробна дія нових сполук з триазолоазепіновим циклом щодо сульфат-відновлювальних бактерій підтверджена комісійними випробуваннями на базі Інституту сільськогосподарської мікробіології та агропромислового виробництва НААН України, що дозволяє рекомендувати їх у практику захисту від біокорозії.

Показана можливість використання промислової біологічно-активної речовини, яка застосовується для виробництва фармакологічного препарату *Норфлоксацин*, для інгібування мікробної корозії вуглецевих сталей.

Запропоновано інгібувальні композиції МГ-БІА-I та МГ-БІА-II на основі рослинної сировини та нових похідних імідазоазепінію для захисту маловуглецевої сталі при мікробній корозії, ефективність яких підтверджено патентом України. Модифікація бітумно-полімерної ізоляційної мастики МБП-Д (ТУУ 26.8-00152402-004-2004) розробленими інгібіторами і композиціями підвищує протикорозійні властивості покриттів від мікробної корозії та збільшує термін безаварійної експлуатації підземних трубопроводів.

**Особистий внесок здобувача.** Основні експериментальні дослідження здійснені автором особисто на базі хіміко-біологічного факультету ЧНПУ. Самостійно проведено аналіз експериментальних даних, їх статистична обробка, комп'ютерне моделювання та розрахунки. Підготовка матеріалів до публікації, постановка мети, завдань дисертаційного дослідження, обговорення основних результатів та висновків виконано разом з науковим керівником д.т.н., проф. О. І. Сизою.

Синтез нових речовин здійснено разом з проф. А. М. Демченком, О. П. Макеєм, О. М. Ходаченком. Спектральний аналіз сполук здійснено на базі Державної установи «Інститут фармакології та токсикології АМН України».

Оже-спектрометричні дослідження проведені спільно з Інститутом електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на III міжнародній конференції молодих науковців «Біологія: від молекули до біосфери» (м. Харків, 18-21 листопада 2008 р.); IV, V та VII міжнародних наукових конференціях студентів та аспірантів «Молодь та поступ біології» (м. Львів, 7-10 квітня 2008 р., 12-15 травня 2009 р., 5-8 квітня 2011 р.); Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 21-24 квітня 2009 р.); міжнародних науково-практичних конференціях «Сучасні екологічні проблеми Українського Полісся і суміжних територій (до 25-річчя аварії на ЧАЕС)» (м. Ніжин 26-28 квітня 2011 р.), «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (м. Чернігів, 17-19 травня 2011 р.), «Историко-правовые и социально-экономические аспекты развития общества» (м. Чернігів, 20 березня 2012 р.); XI міжнародній конференції-виставці «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів» Корозія-2012 (м. Львів, 3-6 червня 2012 р.); сьомій Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 11-14 березня 2013 р.).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 19 друкованих праць, із них 10 статей у наукових фахових виданнях, 8 – у матеріалах та тезах конференцій, є 1 патент України.

**Обсяг і структура дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (213 найменувань на 23 стор.) та додатків (8 стор.). Повний обсяг роботи складає 198 стор., у тому числі 39 таблиці і 58 рисунків по тексту та 13 таблиць і 17 рисунків на 22 окремих сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність проблеми, показаний зв'язок роботи з науковими темами, сформульована мета і завдання роботи, показана її наукова новизна і практична цінність, особистий вклад здобувача і апробація результатів.

У **першому розділі** на основі аналізу літературних джерел зроблено висновок про актуальність розробки нових інгібіторів мікробної корозії для підвищення ефективності протикорозійного захисту сталевих конструкцій, зокрема підземних трубопроводів. Показана необхідність періодичного поновлення асортименту інгібіторів мікробної корозії, у зв'язку зі здатністю мікроорганізмів адаптуватися до дії речовин з антимікробними властивостями. Перспективним напрямком дослідження вважається: синтез нових сполук класу азолів, виявлення властивостей інгібіторів корозії у промислових біологічно активних препаратів, створення екологічно безпечних інгібіторів на основі рослинної сировини, які практично відсутні для інгібування біокорозії сталі. На вирішення цих актуальних питань і була спрямована дана робота.

У **другому розділі** охарактеризовано об'єкти та методи досліджень. Випробування проведені на конструкційних сталях, які застосовуються у нафтовидобутку та хімічній промисловості, зокрема, маловуглецеві сталі СтЗпс, 20 та середньовуглецева сталь 45.

Для дослідження обрано корозивні середовища:

– Ґрунт (дерново-підзолистий, рН 6,5; вологість 100%) з корозійним мікробним угрупованням без пестицидів та з пестицидами: *Бетанал*, *Фундазол*, *Фюзилад*, *2,4-Д*, *Раундап*, *Зенкор* (0,02 г/100 г ґрунту);

– Середовище Постгейта «В» стерильне та з 3-5 добовим корозивним мікробним угрупованням, в якому переважно відбувається процес біокорозії (рН = 7);

– Сірководеньвмісний розчин: 3%NaCl + H<sub>2</sub>S (0,4 г/л);

– Кислотні: 0,1М (0,3%); 1М (3,5%) та 10%-й розчини HCl;

– Водопровідна вода (загальна твердість 3,6 ммоль-екв/л);

*В мікробіологічних дослідженнях* використовували:

– Культури бактерій, виділені з феросфери кородованого трубопроводу: сульфатвідновлювальні бактерії (**СВБ**) – найбільш агресивний компонент корозивного угруповання, в процесі життєдіяльності яких утворюється сірководень (титр бактерій 10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup> кл/мл); залізовідновлювальні бактерії (**ЗВБ**), які відновлюють Fe(III) до Fe(II), що зумовлює зниження окисно-відновного потенціалу та створює сприятливі умови для розвитку та активної життєдіяльності СВБ (титр бактерій 10<sup>6</sup>-10<sup>8</sup> кл/мл); денітрифікувальні бактерії (**ДНБ**) та амоніфікувальні бактерії (**АМБ**), які першими колонізують металеву поверхню та сприяють створенню умов для розвитку СВБ та ЗВБ (титр 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> кл/мл і 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> кл/мл відповідно).

– Штам СВБ Київ-10, виділений співробітниками Інституту мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України.

– Сульфیدогенне корозивне мікробне угруповання (КМУ), виділене з феросфери кородуючого газопроводу, яке культивували на середовище Постгейта «В»: СВБ (10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup> кл/мл), ЗВБ (10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> кл/мл), ДНБ (10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> кл/мл), АМБ (10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> кл/мл).

– Штучно створене КМУ у складі: СВБ – 6·10<sup>5</sup> кл/мл, ЗВБ – 6·10<sup>7</sup> кл/мл, ДНБ та АМБ – 2,5·10<sup>8</sup> кл/мл, яке культивували на середовищі Постгейта «В» з додаванням пептону; натрій цитрату; аспарагіну та м'ясо-пептонного бульйону.

У роботі досліджено протикорозійна активність 21 синтезованої нової сполуки (табл. 1), що є похідними: I – триазолоазепінілацетонітрилу (Ін *1-5*); II – бромідів ізохінолінію (Ін *6-9*); III – бромідів імідазоазепінію (Ін *10-12*); IV – тіатриазин-2,2-діоксиду (Ін *13-21*). Також досліджено промислові біологічно активні гетероциклічні сполуки: діючі речовини фармпрепаратів *Норфлораксацина* (Ін *22*), *Парацетамол* (Ін *23*), *Метацила* (Ін *24*), *Метронідазола* (Ін *25*) та пестициди (*Бетанал*, *Фундазол*, *Фюзилад*, *2,4-Д*, *Раундап*, *Зенкор*).

Будова нових сполук підтверджена ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопію (Bruker WP-200, Bruker-300) та хроматомас-спектрометричним аналізом (LC/MSD, прилад серії Agilent 1200). Контроль чистоти досліджених сполук здійснювали із застосуванням тонкошарової хроматографії (пластинки Silufol UV-254).

*Корозійні дослідження* проводили гравіволюмометричним та електрохімічним методами. Ефективність інгібіторів оцінювали за показниками:  $K_m$  – швидкість корозії, г/(м<sup>2</sup>·год);  $l$  – глибинний показник швидкості корозії, мм/рік;  $\gamma_m$  – коефіцієнт гальмування;  $Z_m$ ,  $Z_H$ ,  $Z_c$ ,  $Z_k$ ,  $Z_a$  – ступінь захисту (%), відповідно гравіметричний, волюмометричний, електрохімічний, при гальмуванні катодного та анодного процесів.

## Досліджені нітрогеновмісні поліциклічні сполуки

Ін	Загальна формула	Ін	Загальна формула
1-5		13-18	
6-9		19-21	
10-12		22	

Адсорбцію інгібіторів досліджували методами *вимірювання крайового кута змочування* та за спадом катодного струму в часі –  $I-f(\tau)$  – криві.

*Оже*-електронну спектроскопію застосовували для контролю за вмістом і розподілом хімічних елементів у приповерхневому шарі металу (*Оже*-спектрометр AES-2000 приладового комбайну-лабораторії LAS-2000 Riber, Франція).

*Антимікробні властивості сполук* оцінювали за діаметром (мм) зони пригнічення росту бактерій, який визначали паперово-дифузійним методом, та впливом на кількість клітин бактерій (кл/мл – для суспензії та кл/см<sup>2</sup> – для біоплівки), яку визначали методом десятикратних розведень. Концентрацію біогенного сірководню (мг/л) оцінювали методом *йодометричного титрування*.

*Комп'ютерне моделювання* та розрахунки здійснювали з використанням програм ChemOffice 9.0. (Cambrige Soft), ACDLabs 6.0. (Advanced Chemistry Development Inc.), HyperChem 7.0 (Hypercube, Inc.).

**У третьому розділі** досліджено вплив пестицидів та продуктів їх деградації на біокорозію сталі Ст3пс у ґрунті та водно-сольовому середовищі Постгейта «В». За результатами досліджень у ґрунті з КМУ (рис. 1), пестициди (термін деградації від 1 до 6 місяців) можна поділити на 3 групи:

1. Незначно впливають на процес біокорозії, але продукти їх деградації стимулюють його (*Бетанал*, *Фундазол*, *Фюзилад*).

2. Прискорюють біокорозію, але розкладаються з утворенням продуктів, які уповільнюють цей процес (*Зенкор* та *Раундап*).

3. Пестициди та продукти їх деградації незначно впливають на швидкість біокорозії сталі (2,4-Д).

Найбільше прискорення швидкості біокорозії (в 2,2 рази порівняно з контролем) визначено для *Бетаналу*, при розкладі якого у ґрунті (термін розкладу 34 доби) утворюється *м-амінофенол*. Нами встановлено, що *м-амінофенол*, збільшує швидкість корозії в 1,3 рази за рахунок стимулювання росту СВБ у феросфері (їх чисельність збільшується на 2 порядки). Тобто використання *Бетаналу* підвищує агресивність ґрунтів. Аналогічну дію мають *Фундазол* і *Фюзилад*.

Для з'ясування безпосереднього впливу пестицидів на мікробну корозію у порівнянні з їх дією у ґрунті (де присутні також і продукти деградації пестицидів), проведені дослідження у водно-сольовому середовищі Постгейта «В». Виявлено, що на відміну від корозії у ґрунті, всі досліджені пестициди уповільнюють мікробну корозію сталі Ст3пс (табл. 2). Максимальний ступінь захисту забезпечує пестицид *Раундап*.



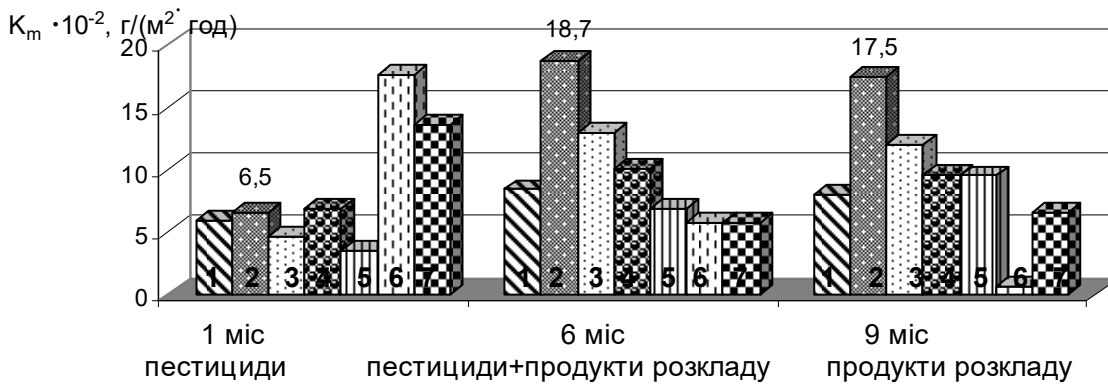


Рис. 1. Вплив пестицидів на швидкість мікробної корозії сталі СтЗпс у ґрунті:

1 – без пестициду; 2 – Бетанал; 3 – Фундазол;  
4 – Фюзилад; 5 – 2,4-Д; 6 – Раундап; 7 – Зенкор.

Таблиця 2

Вплив пестицидів (1 г/л) на показники мікробної корозії сталі СтЗпс (10 діб) в середовищі Постгейта «В» з корозійним мікробним угрупованням

Пестицид	$K_m \cdot 10^3$ , г/(м <sup>2</sup> · год)	$P \cdot 10^3$ , мм/рік	$\gamma_m$	$Z_m$ , %
2,4-Д	17,55±0,22	19,66±0,25	1,37	27,0
Бетанал	6,77±0,33	7,58±0,37	3,54	71,8
Зенкор	5,36±0,33	6,00±0,37	4,47	78,0
Раундап	4,75±0,30	5,32±0,34	5,04	80,2
Фундазол	10,03±0,50	11,23±0,56	2,39	58,2
Фюзилад	7,73±0,38	8,66±0,43	3,10	67,7

При мікробній корозії на поверхні сталі утворюється біоплівка. Встановлено, що пестициди впливають на її формування. Так, за присутності пестициду Бетанал у складі біоплівки СВБ з'являються лише на 168 годину, на відміну від біоплівки без пестициду, в якій СВБ зафіксовані вже на 24 годину.

Отже, в середовищі Постгейта «В» досліджені пестициди є інгібіторами мікробної корозії, тоді як внесення їх у ґрунт сприяє підвищенню його агресивності. Це відбувається, в основному, за рахунок утворення продуктів деградації діючих речовин пестицидів, які стимулюють розвиток корозійно агресивних мікроорганізмів. Отримані результати узгоджуються з роботами А. В. Клименка, де відмічено, що саме на ділянках трубопроводів, які контактують з сільськогосподарськими угіддями, відбувається основна кількість поривів внаслідок корозивного руйнування.

У четвертому розділі здійснено пошук ефективних інгібіторів мікробної і кислотної корозії сталей. Встановлено, що з I ряду досліджених нових сполук (Ін 1-5) біокорозію сталі СтЗпс уповільнюють лише речовини з арильним замісником (Ін 2-5, табл. 3). Максимальний ступінь захисту (87,3%) виявляє Ін 2. Зі збільшенням концентрації інгібітора до 2,0 г/л ступінь захисту зростає до 90,5%.

Високі протикорозійні властивості Ін 2 обумовлені його антимікробною дією на складові КМУ (при концентрації речовини 0,2–2% діаметр зони пригнічення росту СВБ – 16...19 мм, ЗВБ – 7...10 мм, ДНБ – 17...20 мм), що забезпечує максимальний вплив на мікробіологічні показники біокорозії. Так, чисельність СВБ у суспензії зменшується на 5 порядків, у біоплівці – на 4 порядки, а концентрація біогенного сірководню – майже на 91%. Для Ін 1, Ін 3-5 проти-

мікробна дія щодо корозійно активних бактерій не виявлена, це пояснює їх низьку протикорозійну ефективність або взагалі відсутність захисних властивостей (табл. 3).

Таблиця 3

**Ефективність похідних триазолоазепінілацетонітрилу при мікробній корозії сталі СтЗпс в середовищі Постгейта «В» ( $C_{In} = 1$  г/л)**

Ін	$K_m \cdot 10^2$ , г/(м <sup>2</sup> ·год)	$P \cdot 10^2$ , мм/рік	$\gamma_m$	$Z_m$ , %	C (H <sub>2</sub> S), % від контролю	Кількість клітин (кл) СВБ	
						Суспензія, кл/мл	Біоплівка, кл/см <sup>2</sup>
-	2,38±0,09	2,67±0,13	-	-	100,0	$1,3 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^5$
1	2,70±0,13	3,02±0,15	0,88	-	90,8	$2,5 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^3$
2	0,30±0,02	0,34±0,02	7,90	87,3	9,2	$1,3 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^1$
3	2,03±0,10	2,27±0,11	1,17	14,5	28,6	$1,3 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^2$
4	1,38±0,07	1,54±0,07	1,73	42,2	42,9	$2,0 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^2$
5	1,74±0,09	1,95±0,10	1,37	27,0	52,1	$1,3 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^2$

В ряду похідних ізохіноліну (Ін 6-9) високу антимікробну дію виявляють інгібітори 6 і 7 як до СВБ (діаметр зони пригнічення росту бактерій становить 25 та 32 мм відповідно), так і до розвитку їх супутників. Ступінь захисту сталі СтЗпс – 86,5% та 89,6% ( $C_{In} = 1$  г/л).

Броміди імідазоазепінію (Ін 10-12) забезпечують ступінь захисту 90,4-94,7% (табл. 4) і є більш ефективними, ніж Ін 1-9. Високий інгібувальний ефект Ін 10-12 також пояснюється їх антимікробною дією на СВБ (максимальний діаметр зони пригнічення становить 37 мм) та інші компоненти КМУ. Найбільший захисний ефект виявляє Ін 11, при цьому чисельність СВБ у біоплівці зменшується на 4 порядки, а концентрація H<sub>2</sub>S – на 91%.

Результати електрохімічних досліджень узгоджуються з даними гравіметрії. Коефіцієнти кореляції для залежності  $\gamma_c - f(\gamma_m)$  становлять 0,87 для Ін 2-5 та 0,99 для Ін 10-12. Порівняно з неінгібованим розчином потенціал електрохімічної корозії за дії Ін 2-5 зміщується в анодну ділянку на 70-140 мВ, що вказує на гальмування розчинення металу при стаціонарному потенціалі. Максимальний ступінь захисту виявляє Ін 2 –  $Z_c = 54,5\%$ .

Таблиця 4

**Ефективність бромідів імідазоазепінію при мікробній корозії сталі СтЗпс в середовищі Постгейта «В» ( $C_{In} = 1$  г/л, 240 годин)**

Ін	$K_m \cdot 10^2$ , г/(м <sup>2</sup> ·год)	$P \cdot 10^2$ , мм/рік	$\gamma_m$	$Z_m$ , %	C (H <sub>2</sub> S), мг/л	Кількість клітин СВБ	
						Суспензія, кл/мл	Біоплівка, кл/см <sup>2</sup>
-	2,38±0,09	2,67±0,13	-	-	126	$1,3 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^5$
10	0,17±0,01	0,19±0,01	14,1	92,9	17	$1,3 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^2$
11	0,13±0,01	0,14±0,01	18,9	94,7	11	$2,5 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^1$
12	0,22±0,01	0,24±0,01	10,8	90,7	24	$2,5 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^3$

Інгібітори 10-12 зміщують потенціал електрохімічної корозії сталі СтЗпс в анодну область на 30-110 мВ (рис. 4) та виявляють захисний ефект  $Z_c = 72,8-86,4\%$ . Значення  $\gamma_m > \gamma_c$  у 1,5...5,2 рази, що вказує на більшу здатність сполук гальмувати корозію за хімічним механізмом. Це особливо характерно для Ін 11.

Отже, наявність антимікробної дії не лише на СВБ, а й на інші компоненти КМУ є необхідною умовою для забезпечення високої ефективності інгібіторів біокорозії. Так, внаслідок низької антимікробної активності до СВБ та ДНБ, серед похідних піролотіатриазин-2,2-діоксиду (Ін 13-21) невисоку захисну дію ( $Z_m = 33,3-37,5\%$ ) виявлено лише для Ін 13 та Ін 14.

Серед промислових біологічно активних речовин (Ін 22-25), ефективним для захисту від корозії виявився тільки Ін 22 (табл. 5). Це зумовлено протимікробними властивостями щодо СВБ (діаметр зони пригнічення росту становить 20...38 мм). Ступінь захисту зростає до 95,5% при збільшенні концентрації Ін 22 до 2 г/л. Отримана залежність ступеня захисту від концентрації Ін 22 є практично функціональною ( $Z_m = 1,456C_{In} + 92,599$ ;  $R^2 = 0,998$ ) і дозволяє прогнозувати ефективність дії інгібітора при зміні концентрації.

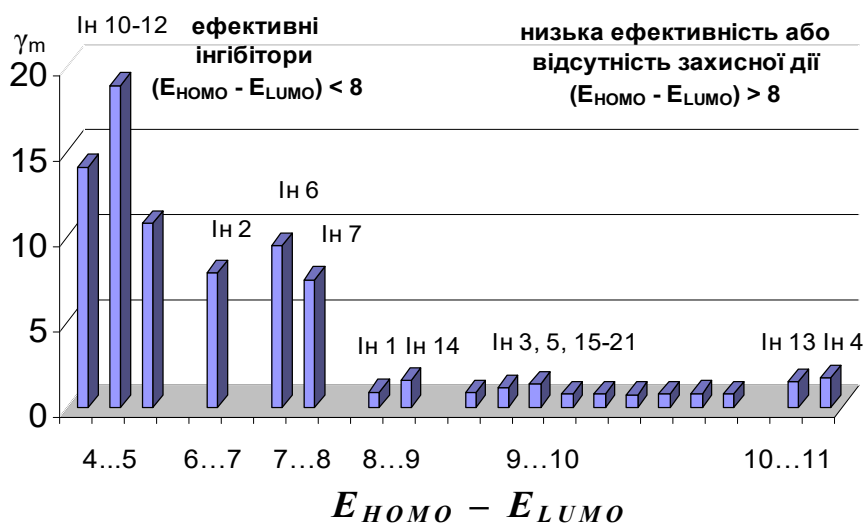
Таблиця 5

**Показники впливу промислових біологічно активних речовин на процес мікробної корозії сталі Ст3пс у середовищі Постгейта «В» ( $C_{In} = 0,25$  г/л)**

Ін	$\gamma_m$	$Z_m$ , %	$C$ (H <sub>2</sub> S), мг/л	Кількість клітин СВБ	
				Суспензія, кл/мл	Біоплівка, кл/см <sup>2</sup>
—	—	—	126	$1,3 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^5$
22	14,07	92,9	32	$2,5 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$
23	1,07	6,5	54	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$
24	0,64	—	72	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5$
25	0,75	—	28	$2,5 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^3$

Таким чином виявлено, що в якості ефективних інгібіторів мікробної корозії маловуглецевої сталі можна застосовувати: Ін 2 ( $Z_m = 90,5\%$ ), Ін 10-12 ( $Z_m = 90,7-94,7\%$ ), Ін 22 ( $Z_m = 95,5\%$ ).

Аналіз отриманих даних показав, що чіткої кореляції між показником інгібувальної та антимікробної дії сполук не виявлено. В той же час з літературних джерел відомо, що прогнозу реакційну здатність молекул можна характеризувати за значенням різниці енергій вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{HOMO}$ ) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі ( $E_{LUMO}$ ). В результаті проведеної кореляції нами встановлено, що зі зменшенням різниці енергій досліджуваних сполук протикорозійна ефективність зростає (рис. 2), а саме, необхідне виконання умови ( $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ ) < 8.



**Рис. 2. Порівняльні показники проти-корозійної ефективності інгібіторів мікробної корозії ( $C_{In} = 1$  г/л).**

Це дозволило запропонувати критерій відбору інгібіторів мікробної корозії, що полегшує задачу пошуку нових ефективних інгібіторів в рядах нітрогеновмісних гетероциклічних сполук.

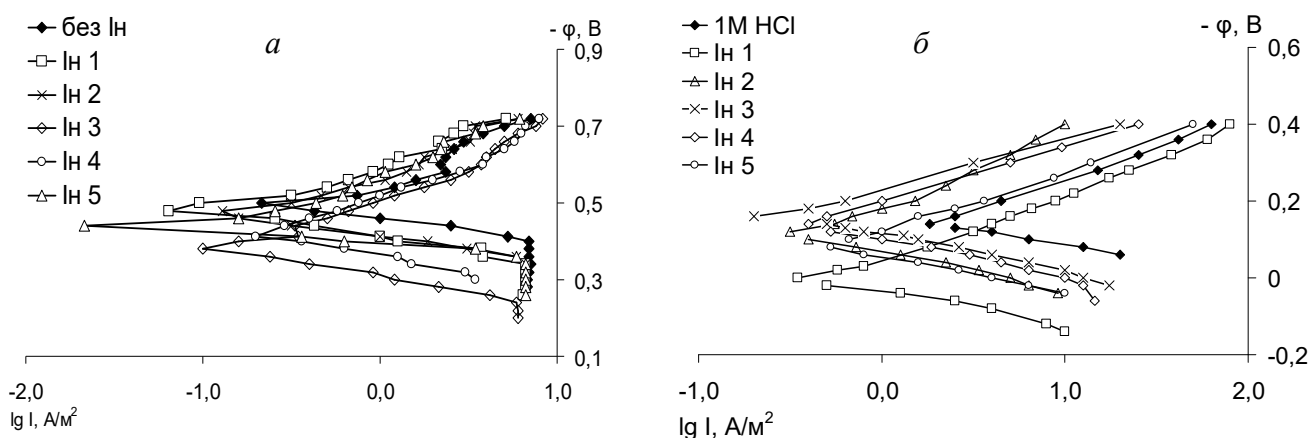
Подальші дослідження обумовлені відомою проблемою втрати металів внаслідок інтенсивних корозивних руйнувань за дії кислотних робочих середовищ і підвищених температур і спрямовані на виявлення інгібіторів, які б забезпечували протикорозійний захист не тільки від мікробної, а й кислотної корозії.

Встановлено, що Ін **1-5** уповільнюють процеси кислотної корозії сталі в сірководеньвмісному та хлоридному середовищах, а також наводнювання (табл. 6, рис. 3).

Таблиця 6

**Показники інгібувальної дії похідних триазолоазепінілацетонітрилу (Ін 1-5) на корозію сталі СтЗпс ( $C_{H_2S} = 2$  ммоль/л)**

Ін	3% NaCl + 0,4 г/л H <sub>2</sub> S				1M HCl				
	$K_m$ , г/(м <sup>2</sup> ·год)	$I$ , мм/рік	$\gamma_m$	$Z_m$ , %	$K_m$ , г/(м <sup>2</sup> ·год)	$I$ , мм/рік	$\gamma_m$	$Z_m$ , %	$Z_H$ , %
-	1,80±0,09	2,00±0,10	—	—	5,71±0,28	6,36±0,32	—	—	—
1	0,47±0,02	0,53±0,03	3,85	74,0	1,42±0,07	1,59±0,08	4,03	75,2	76,0
2	0,34±0,02	0,38±0,02	5,26	81,0	1,09±0,04	1,22±0,04	5,24	80,9	81,1
3	0,19±0,01	0,21±0,01	9,61	89,6	0,48±0,02	0,54±0,03	12,00	91,7	91,9
4	0,32±0,02	0,36±0,02	5,62	82,2	1,14±0,06	1,28±0,06	4,99	80,0	80,5
5	0,46±0,02	0,52±0,03	3,92	74,5	1,91±0,10	2,14±0,11	2,99	66,6	66,8



**Рис. 3. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі СтЗпс за присутності Ін 1-5: а - у 3% NaCl + H<sub>2</sub>S (0,4 г/л); б - у 1M HCl.**

Захисні властивості Ін **1-5** залежать від природи радикала, зв'язаного з карбонільною групою: максимальний ступінь захисту виявляє Ін **3** (замісник – толіл), найменший – Ін **5** (сполука, яка містить конденсований гетероциклічний радикал).

При підвищенні температури до 333K інгібувальна дія Ін **1-5** в 1M HCl зростає: ступінь захисту Ін **2** збільшується до  $Z_m = 91,7\%$ , Ін **3** – до  $94,3\%$ . Це дозволяє зробити припущення про певний внесок хемосорбції інгібіторів на поверхні сталі.

У сірководеньвмісному середовищі за присутності Ін **1-5** потенціал корозії позитивніший на 10-90 мВ (максимально – Ін **3**), тобто поблизу  $\phi_c$  переважно гальмується анодне розчинення металу, що підтверджується значеннями коефіцієнтів ( $\gamma_a > \gamma_k$ ) і ступеня ( $Z_a > Z_k$ ) гальмування. Ін **3** та Ін **4** (з заміщеним

фенільним радикалом) є інгібіторами анодного типу, а Ін 1, Ін 2, Ін 5 – змішаного типу В 1М НСІ Ін 1-5 зміщують потенціал електрохімічної корозії сталі  $\varphi_c$  в анодну область на 30-140 мВ та зменшують її швидкість в 3,46-7,78 рази. Всі похідні, крім Ін 1, в 1М НСІ гальмують обидва парціальні процеси.

Броміди імідазоазепінію (Ін 10-12) також гальмують корозію сталі у кислому хлоридному середовищі при звичайних і підвищених температурах (293-363 К). Максимум інгібіторного захисту в 10% НСІ ( $Z_m = 94,8-95,8\%$  при  $C_{In} = 2,5$  ммоль/л) відповідає температурі 313 К. Найбільшу захисну дію виявляє Ін 12 ( $Z_m = 95,8\%$  при 313К;  $Z_m = 94,9\%$  при 333К), найменшу – Ін 10 ( $Z_m = 94,8\%$  при 313 К;  $Z_m = 82,1\%$  при 333 К). При цьому Ін 10-12 збільшують енергію активації корозійного процесу на 22,4-27,7 кДж/моль.

Таблиця 7

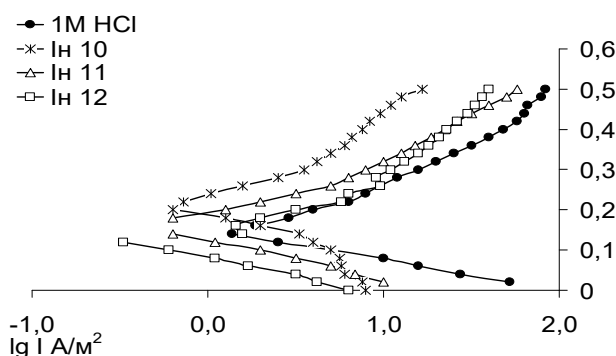


Рис. 4. Поляризаційні криві електроду зі сталі СтЗпс у 1М НСІ.

Електрохімічні параметри процесу корозії сталі СтЗпс в 1М НСІ при дії Ін 10-12

Ін	$-\varphi, \text{В}$	$Z_c, \%$	$Z_k, \%$	$Z_a, \%$
1М НСІ	0,14	–	–	–
10	0,22	67,4	84,1	–
11	0,15	70,9	58,3	60,3
12	0,11	74,4	8,30	88,0

Інгібітори 10 та 11 зміщують  $\varphi_c$  в катодну область на 80 мВ та 10 мВ відповідно (рис. 4, табл. 7), а Ін 12 – на 30 мВ в анодну область. Ін 11 є інгібітором змішаного типу, Ін 12 – переважно анодного, а Ін 10 – катодного типу. Захисний ефект при уповільненні електрохімічної корозії узгоджується (табл. 7) з гравіметричними даними.

Промислові біологічно активні речовини (Ін 22-25) виявляють ступінь захисту  $Z_c = 71,8-77,7\%$  ( $C_{In} = 0,25$  г/л) при електрохімічній корозії сталі 20 в 0,1М НСІ. При цьому Ін 22 та Ін 24 зміщують  $\varphi_c$  в анодну область на 20 та 35 мВ відповідно, а Ін 23 та 25 не впливають на стаціонарний потенціал.

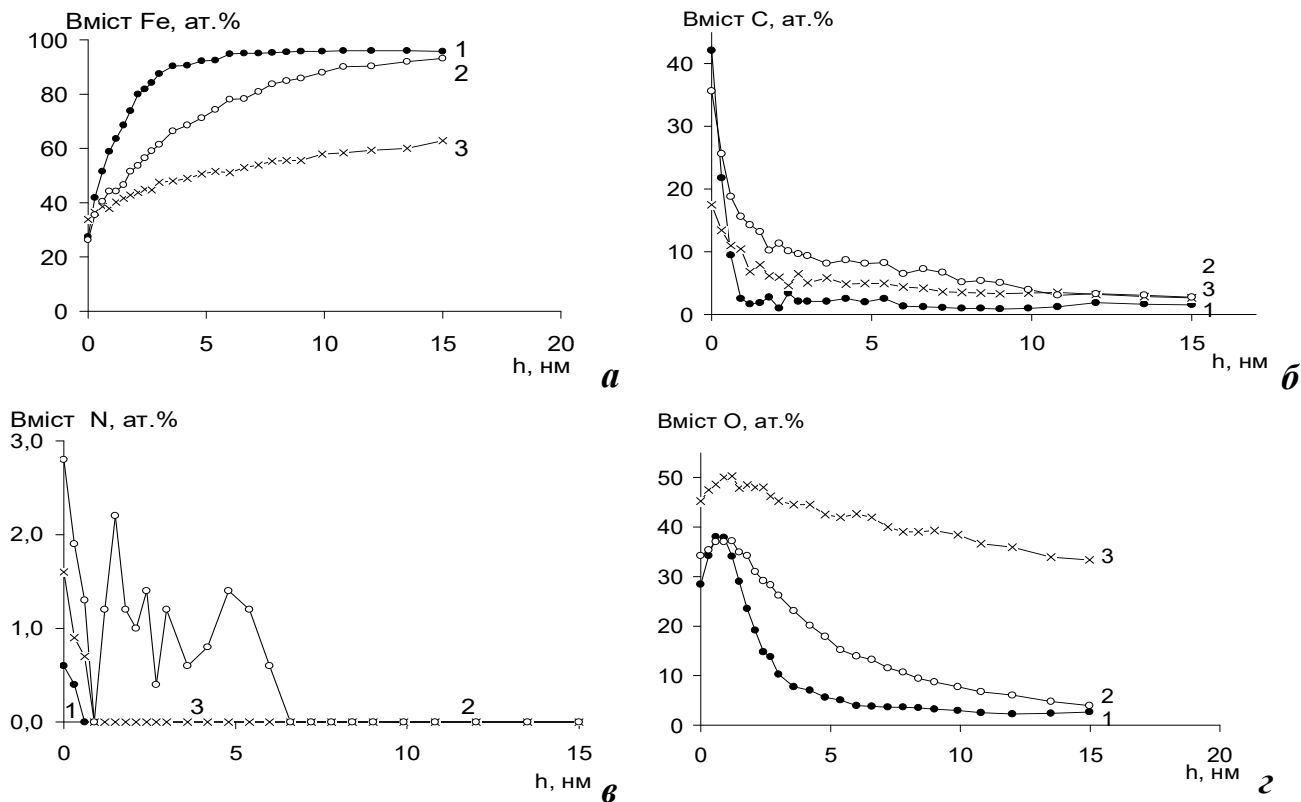
Таким чином, нові гетероциклічні сполуки з азепінієвим циклом – Ін 2, Ін 10-12 та промислова біологічно активна речовина – Ін 22 забезпечують ступінь захисту до 95,8% як при мікробній, так і кислотній корозії сталі в інтервалі температур 293-363 К.

**П'ятий розділ** присвячено закономірностям та механізму інгібувальної дії найбільш ефективних гетероциклічних сполук – з азепіновим циклом. Механізм дії інгібіторів у кислому середовищі досліджували з урахуванням розподілу електронних зарядів на реакційних центрах молекул, їх впливу на гідрофобність поверхні при адсорбції та будови приповерхневих шарів.

Методом Оже-електронної спектроскопії визначали розподіл елементів в приповерхневих шарах зразків сталі 45 після витримки: на повітрі; в 0,1М НСІ без інгібітора та з Ін 3 (рис. 5).

Стабілізація вмісту Феруму (рис. 5-а) у зразку з повітряного середовища починається на глибині виходу електронів 3,5 нм, а у зразку з інгібованого розчину НСІ – на глибині 12 нм, що вказує на існування захисної плівки на поверхні сталі. На глибині 14 нм вміст зазначеного елемента для інгібованого

розчину та на повітрі практично зрівнюється і у 1,6 разів перевищує значення для розчину HCl без інгібітора. Так, стабілізація вмісту Феруму на зразках, які знаходилися у 0,1М HCl без інгібітора, спостерігається тільки з глибини 150 нм, що пояснюється утворенням пухких приповерхневих шарів з продуктів корозії.



**Рис. 5. Графіки залежності вмісту елементів (а – Феруму, б – Карбону, в – Нітрогену, г – Оксигену) від глибини приповерхневого шару зразків сталі 45 при корозії: 1 – на повітрі; 2 – 0,1М HCl + In 3; 3 – 0,1М HCl.**

Вміст у зразках з інгібованого розчину атомів Карбону (зафіксовано на глибині виходу електрону до 9 нм) та Нітрогену (на глибині – до 7 нм), які входять до складу інгібітора, також підтверджує наявність захисного шару поверхневих сполук (рис. 5-б, в). Вміст Карбону у всіх зразках зменшується експоненційно і для зразка з інгібованого розчину у 2 рази вищий практично в усіх точках у порівнянні зі зразком з 0,1М HCl без інгібітора.

Вміст Оксигену (рис. 5-г) у зразку, що знаходився на повітрі, поступово знижується та стабілізується (2,5 ат.%) на глибині виходу електрону 12 нм. У неінгібованому розчині стабілізації вмісту Оксигену не зафіксовано (останній вимір – 180 нм). Враховуючи, що масова частка Оксигену у молекулі In 3 складає 5,4%, можна зробити висновок, що адсорбція інгібітору може відбуватися як на металах, у яких є вакантні електронні орбіталі, так і на оксидах металів, які мають дефекти і здатні приймати електрони. Утворений щільний шар (товщиною 7-9 нм) ускладнює дифузію йонів-активаторів до поверхні металу. Це також підтверджують знімки поверхні зразків (рис. 6): з розчину 0,1М HCl – спостерігаються нерівності і корозивні пошкодження поверхні; з інгібованого In 3 розчину – суцільна світло-сіра плівка з кольорами мінливості, без ознак корозійних ушкоджень.

Встановлено кореляцію між коефіцієнтом гальмування та зарядом на атомі N(2) (табл. 8). Зменшення негативного заряду на N(2) сприяє електростатичній взаємодії молекули з поверхнею та збільшує ступінь захисту.

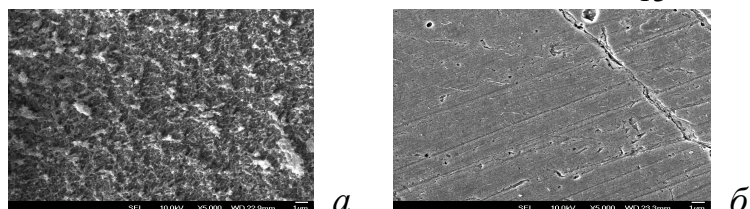
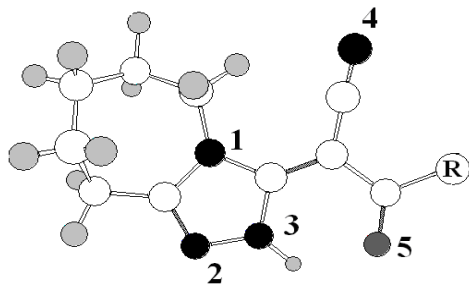


Рис. 6. Поверхня зразків сталі 45 після витримки у неінгібованому (а) та інгібованому (б) розчині 0,1 М НСІ ( $\times 5000$ ).

Таблиця 8

### Заряди на атомах Ін 1-5 (HyperChem 7.0 (Hypercube, Inc.) PM3)

(○ - атом Карбону; ● - атом Гідрогену; ● - атом Нітрогену; ● - атом Оксигену)



Ін	N (1)	N (2)	N (3)	N (4)	O (5)
1	0,150	-0,196	0,154	-0,106	-0,356
2	0,179	-0,180	0,189	-0,131	-0,407
3	0,180	-0,161	0,189	-0,134	-0,409
4	0,179	-0,180	0,188	-0,134	-0,409
5	-0,046	-0,103	-0,049	-0,056	-0,272

Кореляційне рівняння має вигляд:  $\ln \gamma_m = 30,980q + 7,498$  ( $R^2 = 0,986$ ). Це дозволило зробити висновок, що позитивно заряджені атоми Нітрогену гетероциклу N(1) та N(3) відповідають за електростатичну взаємодію молекули з негативно зарядженою поверхнею металу, а у зв'язках, що утворюються за рахунок передачі електронів на *d*-орбіталі Феруму, беруть участь негативно заряджені атоми Нітрогену – N(2), N(4),  $\pi$ -електрони подвійного –C=C– зв'язку, а для Ін 2-4 додатково  $\pi$ -електрони бензольного ядра, де сконцентрована найбільша електронна густина. Методом ЯМР  $^1H$  доведено, що молекули Ін 2-4 являють сформований хелатний вузол на адсорбційних центрах якого сконцентрована найбільша електронна густина, тому час встановлення рівноваги при їх адсорбції становить лише 10-15 секунд.

За спадом катодного струму при введенні в 1М НСІ визначено механізм дії інгібіторів: для Ін 1 – енергетичний на рівномірно-однорідній поверхні (максимальний коефіцієнт кореляції 0,9418 визначено при обробці даних в координатах  $\ln \ln I / I_\infty - f(\tau)$ ); для Ін 2, 3 – змішаний енергетично-блокувальний на рівномірно-неоднорідній поверхні (коефіцієнти кореляції в координатах  $\ln \gamma - f(\ln \tau)$  та  $\Delta I - f(\ln \tau)$  становлять 0,990 та 0,986 відповідно).

За величиною крайового кута змочування (рис. 7) встановлено, що адсорбція Ін 2-4 (з арильним замісником) призводить до збільшення гідрофобності поверхні сталі, тоді як при дії Ін 1 (з алкільним замісником) поверхня сталі стає більш гідрофільною. Це узгоджується з захисною дією, яка для Ін 2-4 вища (див. табл. 6).

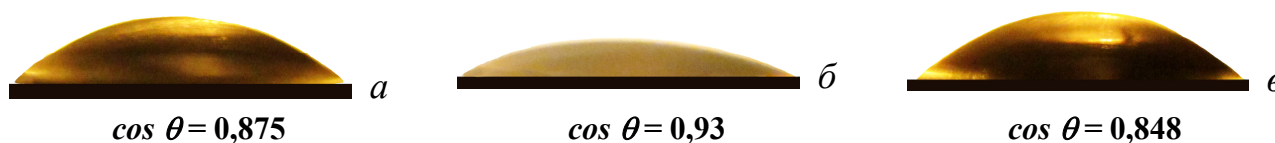


Рис. 7. Фотознімки крапель 1М НСІ на поверхні сталі 45: а – без інгібітора; б – з Ін 1; в – з Ін 3.

Аналогічні результати, що підтверджують наявність захисного шару на поверхні, отримані методом Оже-електронної спектроскопії для бромідів іміда-

зоазепінію Ін **10-12**. Також визначено, що захисна дія Ін **10-12** корелює з таким показником як різниця енергій вищої зайнятої молекулярної орбіталі та енергія нижчої вільної молекулярної орбіталі ( $E_{HOMO}-E_{LUMO}$ ). При дослідженні кінетики спаду катодного струму при введенні в розчин Ін **10-12** виявлено, що залежність  $I-f(\tau)$  має складний характер, а час встановлення адсорбційної рівноваги сягає 600 секунд. Це вказує на змішаний механізм дії – за рахунок як фізичної, так і хімічної адсорбції. Враховуючи товщину захисного шару (7-9 нм) та відомості, що моношар адсорбованих молекул має товщину до 2 нм, зроблено висновок, що для інгібіторів з азепіновим циклом характерна полімолекулярна адсорбція

Таким чином, інгібувальна дія нових похідних з азепіновим циклом зумовлена утворенням захисної плівки на поверхні сталі при їх адсорбції, що відбувається за рахунок електростатичної взаємодії позитивно заряджених атомів Нітрогену з негативно зарядженою поверхнею металу та за рахунок утворення металохелатних комплексів з переносом електронної густини з ліганду на метал.

У шостому розділі показано практичну цінність результатів для протикорозійного захисту та здійснено прогностичну оцінку токсичності інгібіторів.

З метою зниження собівартості протикорозійного захисту проведені дослідження з розробки композицій на основі рослинної сировини України. Інгібітор МГ-ЧДТУ, розроблений в Чернігівському національному технологічному університеті, поряд з високою ефективністю протикорозійного захисту сталей у кислому і нейтральному середовищах ( $Z = 93,0-99,8\%$ ), зменшує біологічне забруднення водоростями, бактеріями і грибами водного середовища. Тому досліджено можливість використання рослинної основи даного інгібітора (МГО) в композиціях для захисту від мікробної корозії. Замість синергетичної добавки (СД), яка входить до складу МГ-ЧДТУ, в тій же кількості введено розроблені нами Ін **10-12**. Ефективність запропонованих композицій (табл. 9) при мікробній корозії зростає на 25,5% у порівнянні з інгібітором МГ-ЧДТУ.

Таблиця 9

**Протикорозійна дія композицій на основі рослинної сировини при мікробній корозії сталі Ст3пс в середовищі Постгейта «В» ( $C = 4$  г/л)**

Ін (Склад композиції)	240 годин				720 годин	
	$K_m$ , г/(м <sup>2</sup> ·год)	$P$ , мм/рік	$\gamma_m$	$Z_m$ , %	$K_m$ , г/(м <sup>2</sup> ·год)	$Z_m$ , %
МГ-ЧДТУ (82% МГО+18%СД)	$6,63 \cdot 10^{-3}$	$7,43 \cdot 10^{-3}$	3,59	72,2	–	–
МГ-БІА-I (82% МГО+18% Ін 10)	$9,66 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	24,65	95,9	$6,28 \cdot 10^{-4}$	98,5
МГ-БІА-II (82% МГО+18% Ін 11)	$4,82 \cdot 10^{-4}$	$5,41 \cdot 10^{-4}$	49,30	97,9	$1,64 \cdot 10^{-3}$	96,0
МГ-БІА-III (82% МГО+18% Ін 12)	$5,47 \cdot 10^{-4}$	$6,13 \cdot 10^{-4}$	43,5	97,7	$1,40 \cdot 10^{-3}$	96,6

Синергетична дія компонентів композиції МГО-Ін **11** порівняно з розрахунком адитивної дії відображена на рис. 8, коефіцієнт синергізму становить 2,58. На композиції МГ-БІА-I та МГ-БІА-II на основі рослинної сировини для захисту вуглецевої сталі від мікробної корозії отримано патент України № 69871.

Запропоновані нами інгібітори забезпечують більш ефективний захист при біокорозії сталі Ст3пс у середовищі Постгейта «В» ніж промислові інгібітори КТИ, ГИПХ-3Б, ГИПХ-6 ( $\gamma_m$  більше у 1,4-12,4 рази). Розроблені інгібітори і



композиції запропоновано використовувати для підвищення протикорозійного захисту підземних трубопроводів, шляхом модифікації бітумно-полімерної ізоляційної мастики МБП-Д для першого шару покриття.

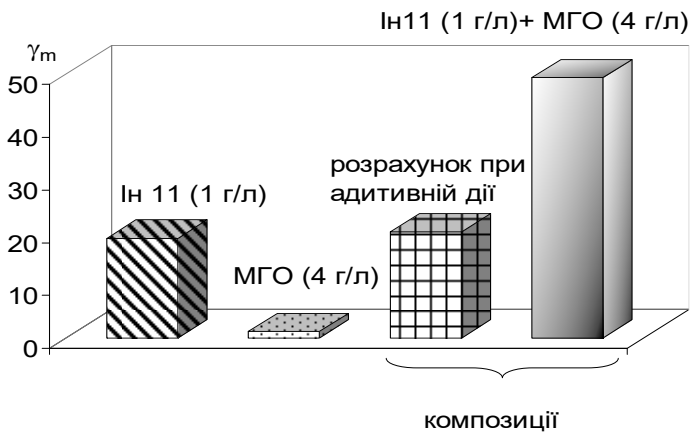
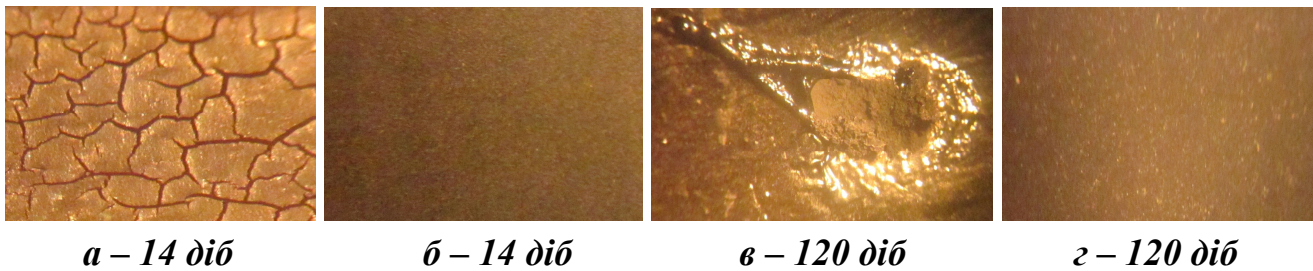


Рис. 8. Порівняння інгібувальної дії *In 11*, МГО та композицій на основі МГО-*In 11* при мікробній корозії сталі СтЗпс.

В лабораторних дослідженнях встановлено, що пошкодження покриття на сталевих зразках при використанні немодифікованої мастики при витримці у середовищі з високим титром СВБ ( $10^7$ - $10^9$  кл/мл) зафіксовано на 14 добу (утворення виразок), тоді як модифіковане покриття залишається суцільним при збільшенні часу випробувань до 120 діб (рис. 9).



*a* – 14 діб

*б* – 14 діб

*в* – 120 діб

*г* – 120 діб

Рис. 9. Поверхні зразків ( $\times 25$ ) сталі СтЗпс з немодифікованим покриттям (*a*, *в*) та модифікованими інгібіторами (*б*, *г*) після витримки в середовищі Постгейта «В» з КМУ.

Доцільність розробок для підвищення протикорозійного захисту магістральних газопроводів шляхом модифікації бітумно-полімерної мастики і збільшення терміну експлуатації підтверджено актом УМГ «Київтрансгаз».

Нові ефективні інгібітори *In 2*, *10-12* для процесів травлення мало-вуглецевої сталі в кислих хлоридних розчинах, які забезпечують при концентрації 1 г/л захисну дію до 95,9%, впроваджені також на підприємстві ПП «БМГ-Я» (м. Чернігів). Запропоновано для впровадження нові інгібітори мікробної корозії – *In 2*, *6*, *7*, *10-12* (ефективність їх біоцидної дії щодо СВБ підтверджено актом комісійних випробувань Інституту сільськогосподарської мікробіології та агропромислового виробництва НААН України).

Екологічна безпека розроблених інгібіторів підтверджена розрахунком прогнозних санітарно-гігієнічних і токсикологічних показників: 3 клас небезпеки – помірно небезпечні речовини (ГОСТ 12.1.007-76), що відповідає вимогам протикорозійного захисту з екологічної безпеки.

У додатках наведені акти промислово-дослідних випробувань запропонованих інгібіторів та комісійних випробування біоцидів, патент України.

## ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено науково-технічне завдання попередження мікробної та кислотної корозії вуглецевих сталей, шляхом розроблення і застосування ефективних інгібіторів на основі нітрогеновмісних гетероциклічних сполук і модифікованих ними матеріалів для захисних покриттів. Основні результати:

1. З'ясовано вплив пестицидів на корозивну агресивність ґрунтів у агропромисловому виробництві, а саме: застосування пестицидів *Бетанал*, *Фундазол* та *Фюзилад* призводить до підвищення агресивності ґрунтів і збільшення швидкості біокорозії вуглецевих сталей у 1,2-2,2 рази за рахунок утворення продуктів деградації, які стимулюють розвиток корозивно-агресивних мікроорганізмів; пестициди *Раундап* та *Зенкор* прискорюють корозивні процеси, але розкладаються з утворенням продуктів, що уповільнюють мікробну корозію.

2. Розроблено ефективні інгібітори мікробної корозії маловуглецевої сталі СтЗпс: похідні триазолоазепінілацетонітрилу (Ін 2 – Z = 87,3-90,5% при  $C_{In} = 1-2$  г/л) та броміди імідазоазепінію (Ін 10-12 – Z = 90,7-94,7% при  $C_{In} = 1$  г/л). Доведено, що високий ступінь захисту інгібіторів при біокорозії сталі зумовлений антимікробною дією не лише на сульфатвідновлювальні, а й на залізвідновлювальні та денітрифікувальні бактерії. Показано, що за присутності цих сполук з біоцидними властивостями в утвореній біоплівці на поверхні сталі не виявлено сульфатвідновлювальних бактерій.

3. Запропоновано критерій прогнозного відбору ефективних інгібіторів мікробної корозії, що базується на розрахунку різниці енергій вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{НОМО}$ ) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі ( $E_{LUMO}$ ). Виявлено, що для нітрогеновмісних гетероциклічних сполук необхідно виконання умови:  $(E_{НОМО} - E_{LUMO}) < 8$ .

4. Встановлено, що діюча гетероциклічна складова для виробництва фармакологічного препарату *Норфлуксацин* (Ін 22) може застосовуватись як ефективний інгібітор мікробної корозії сталі – захищає сталь СтЗпс на 92,9-95,5% ( $C_{In} = 0,25-2$  г/л) та пригнічує ріст сульфатвідновлювальних бактерій у суспензії та біоплівці на 2-5 порядків.

5. Показано, що ряд нових гетероциклічних сполук з азепінієвим циклом (Ін 2, Ін 10-12) та промислова біологічно-активна речовина (Ін 22) забезпечують захист маловуглецевої сталі як від мікробної, так і кислотної корозії: в 1М НСІ до 91,7% та до 89,6% у середовищі 3% NaCl+0,4 г/л H<sub>2</sub>S. Крім того, Ін 10-12 у 10% НСІ виявляють захисний ефект 80,6-95,9% при підвищених температурах (293-363 К).

6. Встановлено кореляцію між захисною дією та зарядами на реакційних центрах молекул і реакційною здатністю молекул, яка визначається співвідношенням енергій молекулярних орбіталей.

7. Доведено основні закономірності механізму протикорозійної дії нових інгібіторів з азепіновим циклом та особливості їх адсорбції на поверхні вуглецевої сталі, а саме: змішаний енергетично-блокувальний механізм інгібування; наявність захисної плівки на поверхні металу, яка має товщину 7-9 нм; полімолекулярний характер адсорбції. Встановлено, що при адсорбції похідних триазолоазепінілацетонітрилу з арильним замісником (Ін 2-4), молекули яких являють сформований хелатний вузол, збільшується гідрофобність поверхні металу, а при адсорбції сполуки з алкільним замісником (Ін 1) – гідрофобність зменшується. Збільшення гідрофобності поверхні металу зумовлює вищу захисну дію інгібіторів.

8. Розроблено ефективні композиції на рослинній сировині з новими синергетичними добавками (Ін 10-12) для інгібування мікробної корозії, які виявляють захисну дію 96,0-98,5%.

9. Показано, що індивідуальне введення нових інгібіторів (Ін 11, Ін 12) та в складі композицій на рослинній сировині до бітумно-полімерної ізоляційної мастики МБП-Д підвищує протикорозійні властивості покриттів від мікробної корозії та збільшує термін безаварійної експлуатації газо- та нафтопроводів.

10. За результатами прогнозу санітарно-гігієнічної та екологічної оцінки інгібітори відповідають вимогам екологічної безпеки (3 клас небезпеки). На розроблену протикорозійну композицію отримано патент України. Проведено промислово-дослідні випробування інгібіторів на підприємстві ПП «БМГ-Я» (м. Чернігів). Біоцидна дія бромідів імідазоазепінію підтверджена комісійними випробуваннями на базі Інституту сільськогосподарської мікробіології та агропромислового виробництва НААН України (м. Чернігів), що дозволяє рекомендувати їх у практику захисту від біокорозії.

### СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Приходько С. В. Ріст корозійно небезпечних бактерій за присутності пестициду 2,4-Д / С. В. Приходько, О. С. Бондар, І. М. Курмакова, О. П. Третяк // Мікробіологія і біотехнологія. – 2010. – №3. – С. 79–85. *Здобувачеві належить дослідження по визначенню чисельності корозивно-активних бактерій та концентрації біогенного сірководню без та у присутності пестициду.*

2. Курмакова І. Н. Биокоррозия стали в присутствии поллютантов / І. Н. Курмакова, С. В. Приходько, Е. С. Бондарь // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 3. – С. 27–31.

*Здобувачеві належить проведення експериментальних досліджень, формулювання висновків та оформлення матеріалів до друку.*

3. Бондар О. С. Інгібувальна дія азотовмісних гетероциклів під час корозії маловуглецевої сталі / О. С. Бондар, С. В. Приходько, І. М. Курмакова, О. Л. Гуменюк // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2011. – №3. – С. 90–93.

*Здобувачеві належить проведення досліджень по визначенню чисельності бактерій, концентрації біогенного сірководню, оформлення матеріалів до друку*

4. Бондарь Е. С. Коррозионное поведение меди и хромированной стали в среде с бактериальной сульфатредукцией / Е. С. Бондарь, С. В. Ткаченко, А. М. Демченко, О. И. Сизая // Вісник ЧДТУ. – 2011. – № 3 (51). – С. 117–121.

*Здобувачеві належить проведення досліджень по встановленню біоцидних властивостей сполук, визначенню чисельності корозивно-активних бактерій, концентрації біогенного сірководню, розрахунки, оформлення матеріалів до друку.*

5. Челябинева В. Н. Противокоррозионные свойства некоторых фармакологических препаратов / В. Н. Челябинева, О. Л. Гуменюк, Е. С. Бондарь, С. В. Приходько // Вісник ЧДТУ. – 2011. – №2 (49). – С. 129–135.

*Здобувачеві належить проведення досліджень по встановленню біоцидних властивостей сполук, визначенню чисельності корозивно-активних бактерій.*

6. Бондарь Е. С. Влияние пестицидов Раундап и Зенкор на биокоррозию стали / Е. С. Бондарь, С. В. Ткаченко, А. П. Макей, О. И. Сизая // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – №5. – С. 26–31.

*Здобувачеві належить проведення досліджень по визначенню чисельності бактерій, аналіз одержаних результатів, оформлення матеріалів до друку.*

7. Ингибирование биокоррозии стали композициями на основе растительного сырья / Е. С. Бондарь, О. И. Сизая, А. Н. Ходаченко [и др.] // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 1. – С. 32-36.

*Здобувачеві належить проведення гравіметричних досліджень, визначення чисельності бактерій, аналіз одержаних результатів, участь у написанні статті.*

8. Бондарь Е. Механизм ингибирующего действия производных триазолоазепина ацетонитрила в кислой хлоридной среде / Е. Бондарь, О. Сизая, И. Курмакова, А. Королев // Проблемы коррозии та протикорозійного захисту матеріалів: в 2-х т. / Спецвипуск журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів». – № 9. – Львів : Фізико-механічний ін-т ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2012. – Т. 2. – С. 292–297.

*Здобувачеві належить проведення корозійних досліджень, встановлення кореляційних залежностей, розрахунки, оформлення матеріалів до друку.*

9. Бондарь Е. С. Противокоррозионные свойства Norfloxacin и Etamsylate / Е. С. Бондарь // Вісник ЧДТУ. – 2013. – №1 (63). – С. 38–44.

10. Бондарь Е. С. Многофункциональные ингибиторы коррозии углеродистой стали на основе бромидов имидазоазепиния / Е. С. Бондарь, И. Н. Курмакова, Н. Р. Демченко, О. И. Сизая // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – № 12. – С. 25–31. *Здобувачеві належить проведення корозивних та мікробіологічних досліджень, підготовка матеріалів до друку.*

11. Пат. 69871 Україна, МПК С 23 F 11/14. Ингибиторы микробной коррозии стали на растительной сировине / Бондар О. С., Сиза О. І., Демченко Н. Р. [та ін.] № u201114925 ; заявл. 16.12.2011; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9.

*Здобувачеві належить проведення гравіметричних і мікробіологічних досліджень при довготривалому експерименті, оформлення матеріалів заявки.*

12. Бондар О. Бетанал як чинник біоруйнування сталевих споруд у ґрунті / О. Бондар, С. Приходько // Молодь і поступ біології: IV міжнар. наук. конф. студ. і асп., 7-10 квітня 2008 р. : зб. матер. – Львів: Львівський нац. ун-т, 2008. – С. 168–169.

13. Бондар О. С. Динаміка чисельності бактерій корозивного мікробного угруповання біоплівки на поверхні сталі / О. С. Бондар, С. В. Приходько // Біологія: від молекули до біосфери: III міжнар. конф. молод. наук., 18-21 листопада 2008 р. : зб. матер. – Харків: СПД ФО Михайлов Г.Г., 2008. – С. 215–216.

14. Бондар О. С. Пестициди як фактор біоруйнування підземних металевих споруд / О. С. Бондар, С. В. Приходько // Екологічна безпека держави : Всеукр. наук. конф. студ. та аспір., 21-24 квітня 2009р. : матер. конф. – К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2009. – С.4–5.

15. Бондар О. Пестициди як фактор біокорозії сталі, індукованої мікроорганізмами ґрунту / О. Бондар, В. Сачивець, С. Приходько // Молодь і поступ біології: V міжнар. наук. конф. студ. і асп., 12-15 травня 2009 р.: зб. тез в 2-х томах. – Т.1. – Львів: Львівський нац. ун-т, 2009. – С. 46.

16. Бондар О. Пестициди як фактор біокорозії сталі у ґрунті / О. Бондар, Д. Юрченко, С. Приходько // Молодь і поступ біології: VII міжнар. наук. конф. студ. і асп., 5-8 квітня 2011 р. : зб. тез. – Львів: Львівський нац. ун-т, 2011. – С. 182–183.

17. Бондарь Е. С. Оценка агрессивности почв Черниговской области / Е. С. Бондарь, С. В. Ткаченко, И. Н. Курмакова, А. П. Третьак // Сучасні екологічні

проблеми Українського Полісся і суміжних територій (до 25-річчя аварії на ЧАЕС): міжнар. наук.-практ. конф., 26-28 квітня 2011 р. : матер. конф. – Ніжин : ПП Лисенко М.М., 2011. – С. 122-124.

18. Курмакова И. Н. Разработка многофункциональных ингибиторов коррозии металлоконструкций / И. Н. Курмакова, Е. С. Бондарь, О. И. Сизая // Историко-правовые и социально-экономические аспекты развития общества: Междунар. научно-практич. конф., 20 марта 2012 г.: материалы докл. и выступл. – Чернигов: Украинско-российский институт, 2012. – С. 109.

19. Хоменко А. О. Ингибирование коррозии малоуглеродистой стали фармакологическими препаратами / А. О. Хоменко, Е. С. Бондарь // Хімічні проблеми сьогодення: зьомма всеукр. наук. конф. студ. і асп. і молод. вчених з міжнар. участю., 11-14 березня 2013р. : тези доповідей. – Донецьк, 2013. – С. 131.

Всього за матеріалами дисертації опубліковано 19 робіт.

## АНОТАЦІЯ

**Бондар О.С. Розроблення інгібіторів мікробної та кислотної корозії вуглецевих сталей на основі нітрогеновмісних гетероциклічних сполук. – На правах рукопису.**

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. – Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів, 2013.*

У дисертації вирішено науково-технічне завдання виявлення чинників підвищення корозивної агресивності ґрунтів, розроблення нових інгібіторів корозії та модифікації існуючих матеріалів для захисних покриттів.

Встановлено збільшення швидкості біокорозії сталі у ґрунті до 2,2 разів за рахунок утворення продуктів деградації пестицидів, які стимулюють розвиток сульфатвідновлювальних бактерій. Запропоновано ряд нових ефективних інгібіторів (нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки з азепіновим циклом), які при концентрації 1 г/л виявляють ступінь захисту 87,3-94,7% при мікробній корозії сталі СтЗпс. Сполуки також забезпечують до 95,9% захисту сталі у кислих хлоридних середовищах в інтервалі температур 293-363К та до 89,6% – у сірководеньвмісному середовищі. Встановлено, що промислово біологічно активна речовина (*Норфлораксацин*) захищає сталь СтЗпс від біокорозії на 92,9-95,5% при 0,25-2 г/л за рахунок пригнічення росту сульфатвідновлювальних бактерій. Запропоновано критерій прогнозного відбору ефективних інгібіторів мікробної корозії, що базується на розрахунку різниці енергій вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{НОМО}$ ) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі ( $E_{LUMO}$ ):  $(E_{НОМО} - E_{LUMO}) < 8$ .

Показано, що інгібувальна дія нових похідних з конденсованим азепінієвим циклом зумовлена утворенням при їх адсорбції на поверхні сталі СтЗпс захисної плівки товщиною до 9 нм.

Показано, що модифікація бітумно-полімерної ізоляційної мастики МБП-Д (ТУ У 26.8-00152402-004-2004) запропонованими інгібіторами підвищує протикорозійні властивості покриття та збільшує термін експлуатації підземних комунікацій в умовах підвищеної агресивності ґрунтів.

**Ключові слова:** *інгібітори, мікробна корозія, кислотна корозія, нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки.*

## АННОТАЦИЯ

**Бондарь Е.С. Разработка ингибиторов микробной и кислотной коррозии углеродистых сталей на основе азотсодержащих гетероциклических соединений. – На правах рукописи.**

*Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.14 – Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. – Физико-механический институт им. Г.В. Карпенка НАН Украины, Львов, 2013.*

В диссертации решены научно-технические задания выявления факторов повышения коррозионной агрессивности почвы; разработки новых ингибиторов коррозии и модификации материалов для защитных покрытий для повышения эффективности противокоррозионной защиты подземных трубопроводов.

Исследовано пять пестицидов, которые широко используются в агрохимическом производстве. Показано увеличение скорости биокоррозии стали в почве до 2,2 раз за счет образования продуктов деградации пестицидов, в том числе *Бетанала*, которые стимулируют развитие коррозионно-агрессивных бактерий. При этом установлено, что в водно-солевой среде Постгейта «В» все исследованные пестициды проявляют защитный эффект от 27,0 до 80,2%, максимальный – пестицид *Раундап*.

В качестве эффективных ингибиторов предложены новые гетероциклические соединения с азепиновым циклом: триазолоазепинилацетонитрил с фенильным радикалом (Ин 2) и бромиды имидазоазепиния (Ин 10-12). Ингибитор 2 (1-2 г/л) обеспечивает при коррозии стали СтЗпс в средах с бактериальной сульфатредукцией защитный эффект 87,3-90,5%; ингибиторы 10-12 (1 г/л) – 90,7-94,7%. Ингибитор 2 также обеспечивает защиту малоуглеродистой стали 91,7% в 1М растворе HCl и 89,6% в сероводородсодержащей среде (3% NaCl+0,4 г/л H<sub>2</sub>S). Ингибиторы 10-12 в 10% HCl обеспечивают защиту 80,6-95,9% при C = 1 г/л в интервале температур 293-363 К. Ингибирующее действие новых производных с конденсированным азепиниевым циклом обусловлено образованием, при их полимолекулярной адсорбции на поверхности стали СтЗпс, защитной пленки толщиной до 9 нм. Установлено, что адсорбция производных триазолоазепинилацетонитрила с арильным заместителем (Ин 2-4), молекулы которых представляют собой сформированный хелатный узел, приводит к увеличению гидрофобности поверхности, а Ин 1 с алкильным заместителем – к увеличению гидрофильности поверхности стали. Для бромидов имидазоазепиния установлено смешанный энергетическо-блокировочный механизм ингибирования. Показано что при увеличении температуры происходит изменение механизма адсорбции молекул Ин 10-12, что согласовывается с температурным максимумом (313 К) и корреляционными зависимостями коэффициента ингибирования от зарядов на реакционных центрах молекул и энергетических характеристик.

Также установлено, что действующее вещество *Норфлоксацина* защищает сталь СтЗпс от биокоррозии на 92,9-95,5% при C = 0,25-2 г/л и угнетает рост сульфатвосстанавливающих бактерий на 2-5 порядков.

Для ингибирования биокоррозии разработаны композиции на растительном сырье с синергетическими добавками Ин 10-12 (по прогнозным оценкам отнесены к

3 классу опасности, что соответствует требованиям противокоррозионной защиты), которые проявляют защитное действие 96,0-98,5%, а также тормозят коррозию стали в водных нейтральных средах ( $Z = 48,8-62,8\%$ ). Показано, что введение 2 масс.% Ин *11* или *12* в праймер на основе битумно-полимерной мастики МБПИ-Д (ТУУ 26.8-00152402-004-2004) повышает его противокоррозионные свойства и увеличивает срок эксплуатации газо- и нефтепроводов.

**Ключевые слова:** ингибиторы, микробная коррозия, кислотная коррозия, азотсодержащие гетероциклические соединения.

## SUMMARY

**Bondar O. S. Designing the inhibitors of mild steels' microbiological and acid corrosion on the basis of nitrogen-containing heterocycles. – Manuscript.**

*Thesis for a Candidate's Degree in technical sciences (speciality 05.17.14 – Materials' chemical resistance and corrosion protection). – G. V. Karpenko Physical-Mechanical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine. – Lviv, 2013.*

The dissertation studies the factors that trigger the increase of soils' corrosion aggressiveness and suggests new inhibitors of existing materials' corrosion and modification.

The said inhibitors aim at making the pipelines' corrosion protection more effective. The paper registers the acceleration (up to 2,2 times) of steel's biocorrosion in the soil due to the impact of pesticides' degradation products, the latter stimulating the development of sulphatereducing bacteria. The thesis suggests a number of new effective inhibitors (nitrogen-containing heterocycles with azepine cycle) that provide 87,3-94,7% protection of St3ps steel at a concentration of 1 g/l. The discussed compounds also provide 95,9% protection of mild steel in acid chloride media within the 293-363K temperature range. The achieved level of protection in the hydrogen sulphide medium is up to 89,6%. The paper highlights the fact that the industrial biologically active substance (Norfloxacin) is capable of protecting the St3ps steel against biocorrosion at the 92,9-95,5% level on condition that the substance's concentration is 0,25-2 g/l. The indicated effect is achieved via the 2-5 times subduing of the sulphatereducing bacteria's growth in suspension and on the biofilm. The dissertation suggests the criterion for predictable selection of inhibitors of microbic corrosion that involves the calculation of energies' disparity between those of the highest occupied molecular orbital ( $E_{HOMO}$ ) and the lowest unoccupied molecular orbital ( $E_{LUMO}$ ):  $(E_{HOMO} - E_{LUMO}) < 8$ .

The inhibiting capacity of the new derivatives with condensed azepine cycle is determined by the formation of protective film (up to 9nm thick) on the surface of St3ps steel that takes place at their adsorption.

The dissertation proves that modifying the asphalt-polymer insulating mastic MBPI-D (TU 26.8-00152402-004-2004) with the help of the suggested inhibitors increases the corrosion sustaining capability of metal covering and prolongs the underground pipelines' exploitation term under the conditions of soils' grown aggressiveness.

**Key words:** inhibitors, microbic corrosion, acid corrosion, nitrogen-containing heterocycles.

*Свідоцтво про державну реєстрацію  
друкованого засобу масової інформації  
серія КВ № 17500-6250 ПР від 16.11.2010 р.*

---

Підписано до друку 21.11.2013 р. Формат 60x90 1/16.  
Папір офсетний. Друк на різнографі.  
Ум. друк арк. 0,9. Обл.-вид. 0,9.  
Наклад 100 прим. Зам. №683.

Редакційно-видавничий відділ ЧНПУ імені Т.Г. Шевченка.  
14013, вул. Гетьмана Полуботка, 53, к. 208.  
Тел. 65-17-99  
[chnpu.tipograf@gmail.com](mailto:chnpu.tipograf@gmail.com)