

*Сергій ПОЛЕВИЧЕНКО, Олена БОНДАР, Наталія ДЕМЧЕНКО,
Ірина КУРМАКОВА, Анатолій ДЕМЧЕНКО*

ІНГІБІТОР КОРОЗІЇ СТАЛІ ДЛЯ СЕРЕДОВИЩ З БАКТЕРІАЛЬНОЮ СУЛЬФАТРЕДУКЦІЄЮ

*Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка
вул. Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернігів, 14013. E-mail: kurmakova@mail.ru*

*Sergey POLEVICHENKO, Elena BONDAR, Nataliya DEMCHENKO,
Irina KURMAKOVA, Anatoly DEMCHENKO*

CORROSION INHIBITOR OF STEEL FOR MEDIUM WITH BACTERIAL SULPHATEREDUCTION

*T.G. Shevchenko Chernigiv National Pedagogical University
53, Getman Polubotok Str., Chernigiv, 14013, Ukraine. E-mail: kurmakova@mail.ru*

ABSTRACT

Microbial corrosion is quite intense in the environment with bacterial sulfate reduction. It is included by sulphate-reducing bacteria's and their companions. Majority of the proposed inhibitors for these environments are synthetical compounds, which require costly materials for their production. Raps oil and products of its processing are promising sources for those inhibitor production.

Aim of this paper is to develop an inhibitor based on the raps oil to inhibit corrosion in the sulphate-reducing bacteria's rich environments.

The inhibitor was produced by condensing methyl esters of high carboxylic acid in presence diethanolamine of a potassium hydroxide. The esters were obtained from the raps oil. The composition of inhibitor was determined with combined gas chromatography mass-spectrometry (LC/MSD) method on the Agilent 1200 device. This measurement determined that the dominant (52,4%) compound of the inhibitor is an N,N-di-(2-hydroxyethyl)-amide of the olein acid.

Corrosion's inhibitor efficiency obtained from weight loss, microbiological, analytical methods. As testing solution was used model medium Postgate "B" with sulphate-reducing bacteria such as: enrichment culture, strain *Desulfovibrio* sp. M.4.1 and strain *Desulfomicrobium* sp. TC 4. Enrichment culture was taken from a biofilm of a metal surface of a Chernihiv's water treating station. Strain *Desulfovibrio* sp. M.4.1. was taken from iron coating of the damage surface of underground gas pipeline. Strain *Desulfomicrobium* sp. TC 4 (from corrosion product's of brass tubes in water thermal networks), which was obtained from a collection of the department of the general and soil microbiology and virology, Microbiology and Virology Institute of D.K. Zabolotny.

Concluded that developed inhibitor was in inhibiting effect on the process of the St3ps steel corrosion in the presence of the strain *Desulfovibrio* sp. M.4.1. With the increase of inhibitor concentration from 0,5 to 20 g/L protection (inhibition) effect is increased from 44,9 to 95,3%. Under this conditions increase in concentration did not affect the lifecycle of the sulphate-reducing bacteria. This leads to decrease of their sulphate-reducing activity and decrease in concentration of H₂S in the corrosion environment up to 188 times.

Inhibitor has a great perspective in the increase of bio-resistance of oil-bitum surfaces, which are widely used and tested under international standard GOST 30738-2001.

KEY WORDS: *microbial corrosion, inhibitors, raps oil.*

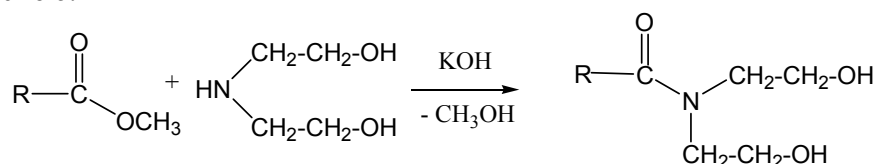
Частиною біогеохімічного трансформування сірки у природі є діяльність сульфатвідновлювальних бактерій. За наявності корозійно агресивної кількості зазначених бактерій активно протікає мікробна корозія, що спричиняє пошкодження підземних трубопроводів, корпусів суден та ін. конструкцій в анаеробних умовах [1]. Більшість запропонованих інгібіторів для таких середовищ – це синтетичні сполуки (похідні бензімідазолу, четвертинні солі піридинію, триазолоазепінію та ін.), одержання яких потребує цінної сировини [2-4]. Перспективним є

розроблення інгібіторів на основі рослинної сировини, зокрема ріпакової олії або продуктах її переробки. Такі інгібітори запропоновані для інгібування кислотної та атмосферної корозії [5-6], але не досліджені за умов мікробної корозії.

Мета роботи – розробити інгібітор на основі ріпакової олії для інгібування корозії у середовищах з бактеріальною сульфатредукцією.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для одержання інгібітора проводили конденсацію суміші метилових етерів вищих карбонових кислот, яку одержували з ріпакової олії, з диетаноламіном за присутності калій гідроксиду за схемою:



Після конденсації реакційну суміш витримували 1 годину при температурі 423К на масляній бані з відгонкою метанолу, що виділився.

Інгібітор являє собою маслянисту рідину коричневого кольору зі слабким запахом. Його склад визначали хроматомас-спектрометричним аналізом (LC/MSD) на приладі серії Agilent 1200 з маспектрометричним детектором Mass Quad G1956B (Agilent Technologies inc.) із позитивною та негативною іонізацією. Хроматографічне розділення проводили градієнтним методом, в якості розчинника використовували ДМСО та хлороформ.

Встановлено, що одержаний інгібітор являє собою суміш ацетамідів вищих карбонових кислот (табл. 1). Дані, отримані з застосуванням різних розчинників, узгоджуються та вказують, що його основним компонентом є N,N-ди-(2-гідроксиетил)-амід олеїнової кислоти.

Таблиця 1. Склад одержаного інгібітора на основі ріпакової олії

Table 1. Composition of inhibitor based on the raps oil

Молярна маса, g/mol	R–	Масова частка, % (розчинник ДМСО)	Масова частка, % (розчинник хлороформ)
371	C ₁₇ H ₃₅ –	15,42	18,42
343	C ₁₅ H ₃₁ –	7,54	8,74
369	C ₁₇ H ₃₃ –	54,20	56,01
367	C ₁₇ H ₃₁ –	12,85	13,5
455	C ₂₃ H ₄₅ –	4,45	3,33

Для з'ясування ефективності інгібітора виконували масометричні корозійні дослідження у герметичних скляних ємностях об'ємом 100 см³ з використанням зразків маловуглецевої сталі Ст3пс (22,4 мм×50,2 мм×2 мм) за умов мікробної корозії. Перед дослідом зразки знежирювали ацетоном і активували (занурення на 20 с у 6 N розчин Н₂SO₄), після досліду обробляли механічно та хімічно для видалення продуктів корозії з їх поверхні. Концентрація інгібітору становила 0,5; 2; 5; 10; 20; 40 г/л, час експозиції – 240 год за температури 301 К. За втратою маси зразків розраховували швидкість корозії (K_m у г/(м²×год)), коефіцієнт гальмування корозійного процесу (γ_m=K_m/K_m' , де K_m та K_m' – швидкість корозії зразків без та за присутності інгібітора) та ступінь захисту металу від корозії (Z_m=(1 – 1/γ_m)×100%).

В якості корозивних середовищ використовували середовище Постгейта «В», інюкульоване сульфатвідновлювальними бактеріями: накопичувальної культури (виділена нами з біоплівки металевих конструкцій очисних споруд м. Чернігова); штаму *Desulfovibrio* sp. М.4.1 (виділена нами з феросфери кородуючого газопроводу [7]) та колекційного штаму *Desulfomicrobium* sp. ТС4 (з продуктів корозії обростань латунних трубок водогону теплових мереж; придбаний з колекції відділу загальної та ґрунтової мікробіології Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України). Склад накопичувальної культури визначали методом десятикратних розведень при висіві на відповідні поживні середовища [8]. Встановлено, що до культури окрім сульфатвідновлювальних бактерій (25·10⁶ клітин/мл)

входили: залізовідновлювальні бактерії ($13 \cdot 10^2$ клітин/мл), денітрифікувальні бактерії ($6 \cdot 10^1$ клітин/мл) та амоніфікувальні бактерії ($70 \cdot 10^6$ клітин/мл). Титр сульфатвідновлювальних бактерій у корозивному середовищі становив 10^6 - 10^8 клітин/мл.

Концентрацію біогенного сірководню визначали методом йодометричного титрування. Відносний ступінь впливу (S, %) інгібітора на сульфатредукцію за умов мікробної корозії сталі розраховували за формулою: $S = ((C-C')/C) \times 100\%$, де C та C' – середня концентрація сірководню без та за присутності інгібітора відповідно, мг/л.

Статистичну обробку експериментальних даних ($n = 3$) проводили для рівня значущості 0,05, використовуючи програму Excel.

Для одержання модифікованого бітумно-каучукового покриття до мастики МКБ-200 вводили 20% запропонованого інгібітору. Біостійкість бітумно-каучукових покриттів оцінювали за міждержавним стандартом ГОСТ 30738-2001.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Визначення впливу інгібітора на швидкість мікробної корозії сталі (рис. 1) дозволило встановити, що він має різну ефективність в залежності від культури сульфатвідновлювальних бактерій у середовищі Постгейта «В». Так, за наявності штаму *Desulfovibrio* sp. M.4.1 спостерігається зменшення швидкості корозії сталі у 1,82 рази, а за присутності штаму *Desulfomicrobium* sp. TC 4 швидкість корозії збільшується у 1,47 разів. На швидкість корозії, ініційованої накопичувальною культурою сульфатвідновлювальних бактерій, наявність інгібітора практично не впливає.

Таким чином, одержаний інгібітор є перспективним для інгібування корозії у середовищах з природними угрупованнями, які містять сульфатвідновлювальні бактерії роду *Desulfovibrio*.

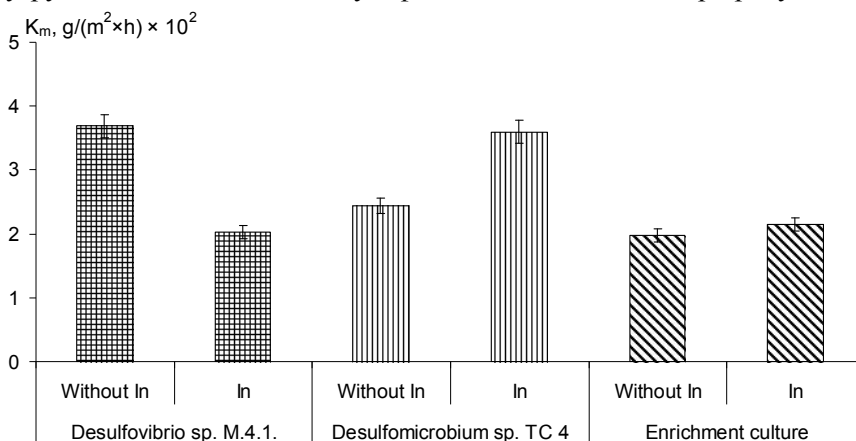


Рис. 1. Швидкість мікробної корозії сталі Ст3пс у середовищах з культурами сульфатвідновлювальних бактерій (концентрація інгібітора 0,5 г/л).

Fig 1. Microbic corrosion's rate of St3ps steel in medium with cultures of sulphate-reducing bacteria (concentration of inhibitor 0,5 g/l).

У середовищі Постгейта «В» зі штамом *Desulfovibrio* sp. M.4.1. зі збільшенням концентрації інгібітора його захисна дія зростає з 44,9 до 95,3% при 20 г/л (табл. 2). При цьому концентрація біогенного сірководню зменшується в 7,2 рази, і на поверхні сталевих зразків утворюється щільна сульфідна плівка, яка виконує певну захисну дію [1]. Подальше збільшення концентрації до 40 г/л призводить до зниження ефективності інгібітора. При такій його концентрації сульфатвідновлювальні бактерії практично не розвиваються, на що вказує прозорість середовища, відсутність чорного осаду та сульфідної плівки на поверхні сталевих зразків. Ступінь впливу на бактеріальну сульфатредукцію становить 99,5% (табл. 2). Можна припустити, що інгібітор виявляє біостатичну дію на сульфатвідновлювальні бактерії штаму *Desulfovibrio* sp. M.4.1, оскільки чисельність бактерій не змінюється порівняно з початковою незалежно від концентрації інгібітора при суттєвому пригніченні їх метаболічної активності. Таким чином, захисний ефект інгібітора зумовлений, головним чином, впливом на сульфатвідновлювальну активність бактерій.

Таблиця 2. Показники протикорозійної дії інгібітора на мікробну корозію сталі Ст3пс залежно від концентрації

Table 2. Biocorrosion parameters for St3ps steel for various concentration of inhibitor

Концентрація інгібітора, g/l	$K_m \cdot 10^2$, g/(m ² ×h)	γ_m	Z_m , %	Концентрація біогенного сірководню, mg/l	Ступінь впливу на бактеріальну сульфатредукцію, %
0,5	2,03	1,82	44,9	216,0	32,4
2	0,56	6,53	84,7	139,4	56,5
5	0,48	7,61	86,9	84,2	73,7
10	0,25	14,74	93,2	62,6	80,4
20	0,17	21,21	95,3	44,2	86,2
40	0,87	4,24	77,4	1,7	99,5

Оскільки штам *Desulfovibrio* sp. M.4.1 виділено нами з феросфери кородуючого газопроводу, доцільно було дослідити розроблений інгібітор у складі каучуко-бітумної композиції, яка застосовується у протикорозійному захисті газопроводів. Встановлено, що введення інгібітору до складу композиції підвищує її біостійкість – чисельність сульфатвідновлювальних бактерій у середовищі при дослідженні інгібованого покриття виявилася на два порядки меншою проти неінгібованого.

ВИСНОВКИ

На основі ріпакової олії одержано інгібітор мікробної корозії, основним компонентом якого є N,N-ди-(2-гідроксиетил)-амід олеїнової кислоти. Розроблений інгібітор виявляє захисну дію сталі Ст3пс при корозії, ініційованій штамом *Desulfovibrio* sp. M.4.1. Зі збільшенням концентрації інгібітора з 0,5 до 20 г/л захисна дія зростає з 44,9 до 95,3%. Інгібітор виявляє біостатичну дію на сульфатвідновлювальні бактерії, знижує їх сульфатвідновлювальну активність у 188 разів та є перспективним для модифікації каучуко-бітумних покриттів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мікробна корозія підземних споруд // Андреюк К.І., Козлова І.А., Коптева Ж.П. та ін. – К.: Наук. думка, 2005. – 259 с.
2. Романенко Е.П. Производные бензимидазола, проявляющие ингибирующую и биоцидную активность. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2000. – Спец. вип. №1, Т. 2. – С.513–515.
3. Приходько С., Курмакова І., Демченко Н., Третяк О. Мікробноіндукована корозія сталі в присутності похідних триазолоазепіну // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спец. вип. № 5, Т. 2. – С. 919–923.
4. Демченко Н.Р., Курмакова І.М., Третяк О.П. Біоцидна дія четвертинних триазолоазепінієвих солей на корозійно небезпечні мікробні угруповання // Науковий вісник Ужгородського університету. – Серія Біологія. – 2007. – Вип. 20. – С. 18–21.
5. Таныгин А.Ю., Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д. Защитная эффективность рапсового масла и продуктов его рафинирования в условиях атмосферной коррозии // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 153–160.
6. Цыганкова Л.Е., Бернацкий П.Н., Крушатина Н.П. и др. Защита углеродистой стали композициями рапсового масла с продуктами очистки отработавших масел от коррозии в атмосферах, содержащих SO₂ // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2012. – Вып. № 1, Том 17. – С. 353–356.
7. Демченко Н.Р., Курмакова І.М., Третяк О.П. Особливості корозійноактивного мікробного угруповання феросфери газопроводу, прокладеного у піщаному ґрунті // Мікробіологія і біотехнологія. – 2013. – № 4. – С. 90–98.
8. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / Под ред. Н.С. Егорова. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 215 с.