

УДК 579.26:[631.461+661.16]:620.193.92+620.197.3

І.М.Курмакова, Н.В.Смикун, О.П.Третяк

Чернігівський державний педагогічний університет імені Т.Г.Шевченка,
вул. Гетьмана Полуботко 53, м. Чернігів, 14013 Україна,
e-mail: *atret@mail.ru*

ВПЛИВ СУЛЬФАТВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ БАКТЕРІЙ НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛІ В ПРИСУТНОСТІ БІОЦИДІВ

*Досліджено вплив корозійно-активної культури сульфатвідновлювальних бактерій на корозійно-електрохімічну поведінку сталі в присутності біоцидів – азотовмісних гетероциклічних похідних діючої речовини пестициду *рамрод*. Визначено, що четвертинна сіль стирилпіридинію забезпечує захисний ефект сталі 45 за умов біокорозії – 90,7%.*

Ключові слова: *мікробне пошкодження сталі, сульфатвідновлювальні бактерії, біоциди, захисний ефект.*

Біокорозія металу залежить від природи, кількості, активності мікроорганізмів та їх впливу на процес електрохімічної корозії [4-5, 7]. Сучасні дослідження біопшкоджень металевих споруд ґрунтуються на визнанні сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) найбільш небезпечною в корозійному відношенні групою мікроорганізмів [3, 9-10]. Пошкодження, індуковані СВБ, як правило супроводжуються локальним руйнуванням металів та водневою крихкістю, що значно погіршує наслідки корозійного процесу [4]. Попередження біопшкодження металу вимагає використання речовин з антимікробними та протикорозійними властивостями [1-2, 4], які притаманні, наприклад, ряду азотовмісних похідних діючої речовини пестициду *рамрод* [6]. При виборі інгібіторів біокорозії важливо врахувати корозійно-електрохімічну поведінку металу в присутності корозійно небезпечних мікроорганізмів та вплив на неї речовин – біоцидів.

Мета роботи – оцінити вплив СВБ на корозійно-електрохімічну поведінку конструкційної сталі в присутності біоцидів – похідних *рамроду*.

Матеріали і методи дослідження. Дослідження проводили за умов мікробної корозії (МК) сталі 45 електрохімічним методом.

Використовували асоціативну 7-добову культуру СВБ, яку отримано з феросфери сталльної труби, що знаходилася у ґрунті, методом нагромадження на середовищі Постгейта "В" (СП). Титр бактерій 10^5 клітин на мл середовища.

В якості інгібітору мікробного пошкодження сталі вивчали діючу речовину пестициду *рамрод* – N¹-ізопропіл-N¹-феніл-2-хлорацетамід (сполука *I*) та її похідні: N¹-ізопропіл-N¹-феніл-2-(4-бромфеноксі) ацетамід (сполука *II*) і хлорид N¹-ізопропіл-N¹-фенілкарбамоілметил-4-[2-феніл-1-етеніл]піридинію (сполука *III*), синтезовані на кафедрі хімії ЧДПУ під керівництвом д.фарм.н. Демченка А.М.

В скляні колби вносили рідке середовище Постгейта “В”: стерильне та інокульоване культурою бактерій без інгібіторів та з розчинами інгібіторів в етиловому спирті (концентрація речовин – $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л середовища). Контроль – середовище з такою ж кількістю етанолу. Колби герметично закривали та витримували в термостаті при температурі $28 \pm 2^\circ\text{C}$ протягом п’яти діб.

Поляризаційні криві (потенціостат П-5848, швидкість розгортки 80 мВ/хв) торцевого електроду зі сталі 45 знімали від потенціалу вільної корозії у трьохелектродній комірці з розділеним катодним та анодним простором [8]. Електрод порівняння – хлорид-срібний, допоміжний – платиновий. Потенціал перераховано на водневу шкалу. Результати наведені у вигляді графіка залежності потенціалу (φ , В) від логарифма густини струму ($\lg i$; i , А/см²). Визначали потенціал та струм вільної корозії (φ_{st} , i_{st}), катодного (φ_k , i_k) та анодного (φ_a , i_a) процесів. Розраховували коефіцієнти гальмування корозійного процесу (γ_{st} , γ_k , γ_a) та захисний ефект (Z_{st} , Z_k , Z_a). Повторність дослідів трикратна.

Результати та їх обговорення. Вплив СВБ на електрохімічну поведінку сталі 45 в середовищі Постгейта “В” наведено на рис. та в табл. Присутність СВБ прискорює процес корозії сталі: потенціал вільної корозії зміщується в катодну область на 41 мВ, струм збільшується у 1,33 рази. При цьому найбільший вплив зазнає анодний процес розчинення металу, швидкість якого зростає в 15,14 рази.

Таблиця

Електрохімічні показники корозії сталі 45

№ з/п	Корозійне середовище	$-\varphi_{st}$, В	i_{st}	γ_{st}	$Z_{st}\%$	$-\varphi_a$, В	i_a	γ_a	$Z_a\%$	$-\varphi_k$, В	i_k	γ_k	$Z_k\%$
1.	СП	0,400	0,24			0,392	2,29			0,415	0,45		
2.	СП + СВБ	0,441	0,32	0,75	–	0,441	34,67	0,07	–	0,441	0,55	0	–
3.	СП + сполука I	0,420	0,20	1,20	16,7	0,409	4,07	0,60	–	0,450	0,27	1,67	40,1
4.	СП + сполука III	0,379	0,06	4,00	75,0	0,338	0,28	8,20	87,8	0,490	0,15	3,00	66,7
5.	СП + СВБ + сполука I	0,372	0,21	1,50	33,3	0,320	0,35	99,06	99,0	0,401	0,96	0,6	–
6.	СП + СВБ + сполука II	0,441	0,32	1,00	–	0,441	34,67	1,00	–	0,441	0,55	1,00	–
7.	СП + СВБ + сполука III	0,334	0,03	10,70	90,7	0,301	0,16	216,70	99,5	0,420	0,76	0,7	–

Примітка. Для №№ 2, 5-7 φ_a та φ_k визначали при $\lg i = -4,5$;
 i_a при $\varphi_a = -0,34$ В; i_k при $\varphi_k = -0,44$ В.
 Для №№ 1, 3, 4 φ_a та φ_k визначали при $\lg i = -4,5$; i_a при $\varphi_a = -0,32$ В;
 i_k при $\varphi_k = -0,48$ В

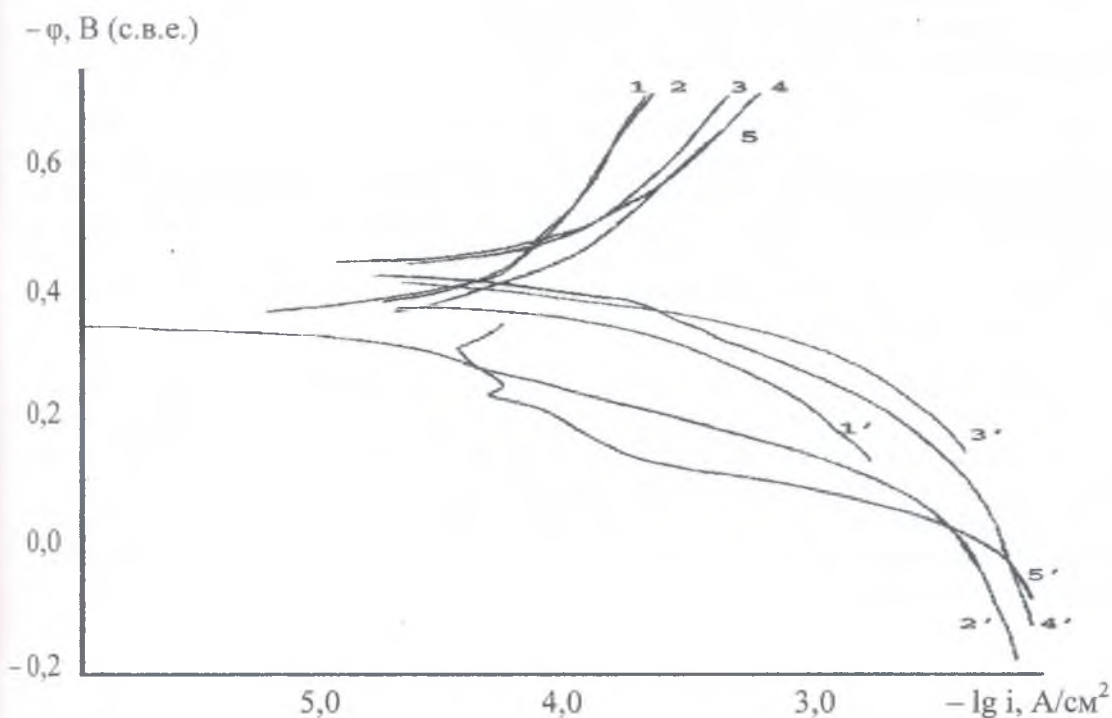


Рис. Поляризаційні катодні (1-5) та анодні (1'-5') криві сталі 45 в середовищі Постгейта "В" з асоціативною культурою СВБ та інгібіторами-біоцидами:

- 1, 1' - СП; 2, 2' - СП + СВБ + сполука III; 3, 3' - СП + СВБ;
4, 4' - СП + СВБ сполука II; 5, 5' - СП + СВБ + сполука I

За умов МК діюча речовина *рамроду* (сполука I) МК виявляє слабку інгібуючу дію: процес вільної корозії гальмується в 1,5 рази при значному уповільненні анодного та прискоренні катодного процесу в 1,67 рази. Згідно класифікації інгібіторів МК, запропонованої в [3], речовину I можна віднести до другої групи, оскільки в стерильному середовищі без СВБ вона проявляє також невисокі інгібуючі властивості: струм вільної корозії знижується в 1,2 рази. При цьому ступінь захисту металу становить 16,7%.

Дослідження корозійно-електрохімічної поведінки сталі 45 у присутності сполуки II, показало, що вона практично не впливає на процес біокорозії, незважаючи на антимікробні властивості. Це можна пояснити конкурентним механізмом токсичної дії на ріст СВБ, при якому висока концентрація субстрату послаблює або зовсім усуває її.

Речовина III виявилась більш ефективним інгібітором корозії сталі 45 в стерильному середовищі порівняно з речовиною I. Її захисний ефект становить 75,0% (табл.) і забезпечується виникненням позитивного стрибка потенціалу при адсорбції на поверхні металу, що характерно для четвертинних солей піридинію, які гальмують процес корозії переважно за енергетичним механізмом. Такі сполуки, як правило, є ефективними інгібіторами корозії сталей в розчинах неокислювальних кислот, але утворюють крихкі адсорбційні плівки та не значно впливають на корозію з кисневою деполяризацією, що лімітується доставкою кисню до поверхні металу [5].

В присутності СВБ сполука III проявляє вищі інгібуючі властивості, ніж в стерильному середовищі. Взагалі підвищення захисної дії в присутності СВБ характерне для четвертинних солей піридинію та пояснюється як зміною природи деполяризації корозійного процесу (перехід від кисневої деполяризації до деполяризації бактеріями), так і впливом на процес життєдіяльності бактерій [6]. При цьому, сполука III є інгібітором анодного типу: струм анодного процесу зменшується в 216,7 рази, а вільної ко-

розії лише в 10,7. Це забезпечує відповідні захисні ефекти: $Z_a=99,5\%$ та $Z_{ct}=90,7\%$. Катодний процес речовина *III* стимулює, збільшуючи його струм в 1,2 рази.

Гальмування біокорозії сталі 45 сполукою *III* забезпечується її біоцидними властивостями, зміною структури подвійного електричного шару та гальмуванням перебігу електродних реакцій, що знижує концентрацію часток, які беруть участь в реакції сульфатредукції ($H_{адс}$, H^+) [4, 6]. Підвищення ефективності інгібітора в інокульованих середовищах може також пояснюватись впливом продуктів життєдіяльності бактерій (HS , H_2S), які взаємодіють з речовиною (виступають в ролі синергетиків) або змінюють поверхневі властивості металу за рахунок процесів адсорбції [4-5]. Отже, сполуку *III* можна віднести до третьої групи класифікації інгібіторів мікробної корозії [3], що співвідноситься з її хімічною будовою (є катіоноактивною азотовмісною ПАР) та електрохімічною поведінкою.

Таким чином, в стерильному середовищі Постгейта “В” захисну дію по відношенню до сталі 45 проявляють діюча речовина пестициду *рамрод* та її похідна – четвертинна сіль стирилпіридинію, яка також ефективно попереджає біопошкодження металу індуковані сульфатвідновлювальними бактеріями.

Одержані результати показують можливість утилізації некондиційного пестициду *рамрод* з одержанням ефективного інгібітора для захисту конструкційної сталі від мікробних пошкоджень.

И.Н.Курмакова, Н.В.Смыкун, А.П.Третьяк

Черниговский государственный педагогический университет имени Т.Г.Шевченко,
ул. Гетьмана Полуботко 53, г. Чернигов, 14013 Украина,
e-mail: atret@mail.ru

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ БАКТЕРИЙ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В ПРИСУТСТВИИ БИОЦИДОВ

Исследовано влияние коррозионно-активной культуры сульфатвосстанавливающих бактерий на коррозионно-электрохимическое поведение стали в присутствии биоцидов – азотсодержащих гетероциклических производных действующего вещества пестицида рамрод. Определено, что четвертинная соль стирилпиридиния обеспечивает защитный эффект стали 45 в условиях биокоррозии – 90,7%.

Ключевые слова: микробное повреждение стали, сульфатвосстанавливающие бактерии, биоциды, защитный эффект.

I.N.Kurmakova, N.B. Smykun, A.P.Tretyak

Shevchenko State Pedagogical University of Chernihiv,
53 Hetman Polubotok St., Chernihiv, 14013, Ukraine,
e-mail: *atret@mail.ru*

THE INFLUENCE OF THE SULPHATE-REDUCING BACTERIA TO THE CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF STEEL IN PRESENCE OF BIOCIDES

The article tackles the influence of the corrosion-active elements of sulphate-reducing bacteria on the corrosion-electrochemical behavior of steel in the presence of biocides - nitrogencontaining heterocyclic derivatives of the active pesticide ramrod. It is clarified that quaternary salt stirilpyridinium ensures the protective effect of steel 45 – 90,7% in conditions of biocorrosion.

Key words: microbial deterioration of steel, sulphate-reducing bacteria, biocides, protective effect.

1. *Бобкова Т.С., Злочевская И.В., Чекунова Л.Н.* К проблеме поиска новых биоцидов // Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий. – М.: Наука, 1979. – 256 с.
2. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник в 2 т. / Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – Т.2. – 784 с.
3. *Козлова И.А., Коптева Ж.П., Пуриш Л.М. и др.* Микробная коррозия и защита подземных металлических сооружений // Практ. противокор. защит. – 1999. – № 3 (13). – С. 21-27.
4. *Погребова И.С., Пуриш Л.М., Козлова И.А., Туовинен О.Х.* Электрохимические аспекты ингибирования процесса коррозии стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий // Вопр. хим. и хим. технолог. – 1999. – № 1. – С. 268-270.
5. *Погребова И.С., Козлова И.А., Пуриш Л.М. и др.* Механизм ингибирования микробной коррозии стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий // Фіз.-хім. механік. матеріал. – 2001. – Т.37, № 1. – С. 57-63.
6. *Смыкун Н.В., Янченко В.А., Третьяк А.П., Курмакова И.Н.* Влияние некоторых гетероциклических соединений на коррозионно-опасные группы микроорганизмов почвы // Бюл. Ін-ту с-г. мікроб. – 2000. – №7. – С. 87-88.
7. *Смыкун Н.В., Курмакова І.М., Третьяк О.П.* Вплив пестицидів на процес корозії сталі у ґрунті // Фіз.-хім. механік. матеріал. Спецвип.: “Проблеми корозії та антикорозійного захисту конструкційних матеріалів”: в 2-х т. – Львів: Фіз.-мех. ін-тут НАН України, 2000. – Т.2. – С. 756-760.
8. *Фокин М.Н., Жигалова К.А.* Методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1986 – 80 с.
9. *Javaherdashti R.* A review of some characteristics of MIC caused by sulfate-reducing bacteria: past, present and future // Anti-Corros. Meth. And Mater. – 1999. – V.46, №3. – P. 173-180.
10. *Marchal R.* Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer // Oil and Gas Sci. and Techn. – 1999. – V.54, № 5. – P. 649-659.