

Catalytic Electrolytic Coatings by D⁴⁻⁸ Metal Alloys

Ved M.V., Bayrachnaya T.N., Nenastina T.A., Sakhnenko N.D.

National Technical University «KhPI», Kharkov

The results of systemic investigations of electrolysis conditions influence on Co-W, Ni-W and Ni-Pd alloys composition permit to estimate basic low for additive and synergetic catalytic materials formation comparing with alloy components. The electrolyte pH influence on the coatings composition by tungsten alloys with cobalt and nickel is explored. Maximum of hard melting component concentration versus medium acidity testifies the chemical tungsten reduction by atomic hydrogen. Alloys composition influences on both corrosion resistance and catalytic activity in electrolytic hydrogen reduction is analysed. Optimum composition materials test in hydrocarbons oxidation reflects temperature decrease as well as carbon (II) oxide conversion ratio increase at electrodeposited alloys.

Key words: platinum free catalyst, electrochemical coating plating, nickel alloys, synergetic tungsten alloys, hydrogen reduction reaction, current exchange density, conversion ratio.

Received December 14 2007

УДК 579.26:620.193.92

Биоразрушение малоуглеродистой стали в присутствии гербицида 2,4-Д

Курмакова И.Н., Приходько С.В., Демченко Н.Р., Третьяк А.П.

Черниговский государственный педагогический университет

Изучено влияние гербицида 2,4-Д на развитие коррозионно-опасных микроорганизмов почвы и процесс биоразрушения малоуглеродистой стали. Показано, что в присутствии 2,4-Д биоразрушение малоуглеродистой стали замедляется в питательной среде Постгейта «В», содержащей ассоциацию сульфатвосстанавливающих бактерий, и в почве, инокулированной коррозионно-опасным микробным сообществом. В условиях микробной коррозии увеличиваются порядок реакции и период полного разложения действующего вещества 2,4-Д в почве.

Ключевые слова: малоуглеродистая сталь, гербицид 2,4-Д, биоразрушение.

Вивчено вплив гербициду 2,4-Д на розвиток корозійно небезпечних мікроорганізмів ґрунту та процес біоруйнування маловуглецевої сталі. Показано, що у присутності 2,4-Д біоруйнування маловуглецевої сталі уповільнюється у поживному середовищі Постгейта «В», яке містить асоціацію сульфатвідновлювальних бактерій, та у ґрунті, інюкульованому корозійно небезпечним микробним угрупованням. За умов микробної корозії збільшуються порядок реакції та період повного розкладу діючої речовини 2,4-Д у ґрунті.

Ключові слова: маловуглецева сталь, гербицид 2,4-Д, біоруйнування.

Накопление в почве техногенных загрязнителей, в том числе пестицидов, приводит к интенсификации биоповреждения подземных металлических конструкций [1-3]. Влияние пестицидов на коррозионно-опасные микроорганизмы почвы, механизм процесса биокоррозии конструкционных сталей, кинетику разложения пести-

цидов в условиях биоразрушения металла изучено недостаточно.

В сельском хозяйстве Украины широко применяются пестициды, в состав которых входит 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота в виде соли или эфиров (2,4-Д). В первые три месяца присутствия 2,4-Д стимулирует развитие сульф-

Результаты биоразрушения стали СтЗПС

Концентрация 2,4-Д	$K_m \cdot 10^3, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	γ_m	$Z_m, \%$	Накопление H_2S , мг/л	Титр бактерий	
					планктон кл./мл	биоленка, кл./см ²
Контроль	$23,96 \pm 0,98$	–	–	$137,28 \pm 1,56$	10^{10}	$2,1 \cdot 10^9$
1 г/л	$17,55 \pm 0,22$	1,37	27,0	$96,18 \pm 0,41$	10^6	$2,1 \cdot 10^5$
2 г/л	$16,58 \pm 0,80$	1,44	30,6	$55,08 \pm 0,38$	10^7	$2,1 \cdot 10^4$

фатвосстанавливающих бактерий основных деструкторов металла в почве [4] Полное разложение пестицида происходит за 280–300 дней [1]

Цель работы изучить влияние гербицида 2,4-Д на коррозионно-опасное микробное сообщество и процесс биоразрушения малоуглеродистой стали с учетом периода его полного разложения.

Исследования проводили микробиологическими и аналитическими методами (гравиметрия, подометрическое титрование, тонкослойная хроматография)

Для гравиметрических коррозионных исследований использовали пластины из стали СтЗПС (площадь поверхности 24 см²), отожженные и ранее не подвергавшиеся коррозионному воздействию, которые перед проведением эксперимента стерилизовали фламбированием в пламени горелки. После испытаний образцы обрабатывали механически и химически для удаления продуктов коррозии [5]

Коррозионной средой служили нейтральная питательная среда Постгейта «В», содержащая ассоциацию сульфатвосстанавливающих бактерий и стерильная почва (дерново-подзолистая, pH 6,47, содержание гумуса 0,8–1,1%, P₂O₅ 160–170 мг/кг, K₂O — 100–110 мг/кг, влажность — 10%), инокулированная суспензией коррозионно-опасного микробного сообщества (КОМС) в его состав входили бактерии разных экологических трофических групп, сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ) (10^{11} кл./мл), железовосстанавливающие бактерии (ЖВБ) (10^7 кл./мл) и денитрифицирующие бактерии (ДНБ) (10^8 кл./мл) Культуры микроорганизмов были выделены нами из почвы, непосредственно контактирующей с корродирующей поверхностью металлической конструкции (ферросфера) [6] Культуры СВБ, ЖВБ и ДНБ выращивали соответственно в жидких средах Постгейта «В» Калипенко и Гильтая в термостате при $(28 \pm 2)^\circ\text{C}$ [7]

Время испытаний в жидкой среде — 240 ч при концентрации пестицида 2,4-Д (содержание бутилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты — 10%) 1 и 2 г/л Экспозиция в почве 3 мес. (1-я контрольная точка), 6 мес. (2-я) и 10 мес. (3-я) (концентрация бутилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты — 0,15 мг/г) По потере массы образцов рассчитывали

скорость коррозии ($K_m, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$), коэффициент торможения коррозионного процесса ($\gamma_m = K_m/K'_m$, где K_m, K'_m — скорость коррозии без и с пестицидом) и защитный эффект ($Z_m = (1 - 1/\gamma_m) \cdot 100\%$) [5]

Бактерии снимали с биоленки, образованной на металлической поверхности, в фиксированный объем (50 мл) 0,1 н фосфатного буфера (pH 7) с использованием ультразвука (частота 35 кГц, дважды по 30 с с интервалом 60 с) на приборе УЗМ-003/Н. В полученном смыве определяли численность клеток СВБ.

Титр бактерий определяли методом предельных 10-кратных разведений на соответствующих селективных средах [7] Численность микроорганизмов пересчитывали на 1 см² поверхности образца и на 1 г абсолютно сухой почвы, влажность которой определяли весовым методом [8]

Количество бутилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в почве контролировали методом тонкослойной хроматографии Концентрацию биогенного сероводорода в культуральной жидкости после коррозионных испытаний определяли методом иодометрического титрования [8]

Биоцидные свойства 2,4-Д определяли методом диффузии в агар с использованием бумажных дисков, обработанных 0,1, 0,2 и 2,0 %-ми растворами пестицида, и оценивали по диаметру зоны угнетения роста микроорганизмов [9] В качестве тест-культур использовали трехсуточные ассоциации СВБ, ЖВБ и ДНБ (соответственно $10^8, 10^7$ и 10^5 кл./мл)

Статистическую обработку результатов (повторность пятикратная) проводили для уровня значимости 0,05 с учетом t-распределения Относительная погрешность представленных данных не превышает 10%

Результаты исследования процесса биоразрушения стали СтЗПС в среде Постгейта «В», инокулированной ассоциацией СВБ, в присутствии 2,4-Д представлены в таблице.

Внесение в среду Постгейта «В», содержащую культуру СВБ, гербицида приводит к угнетению развития клеток бактерий свободно плавающих (планктон) и адгезированных на поверхности металла (биоленка) Численность планктонных клеток снижается по сравнению с

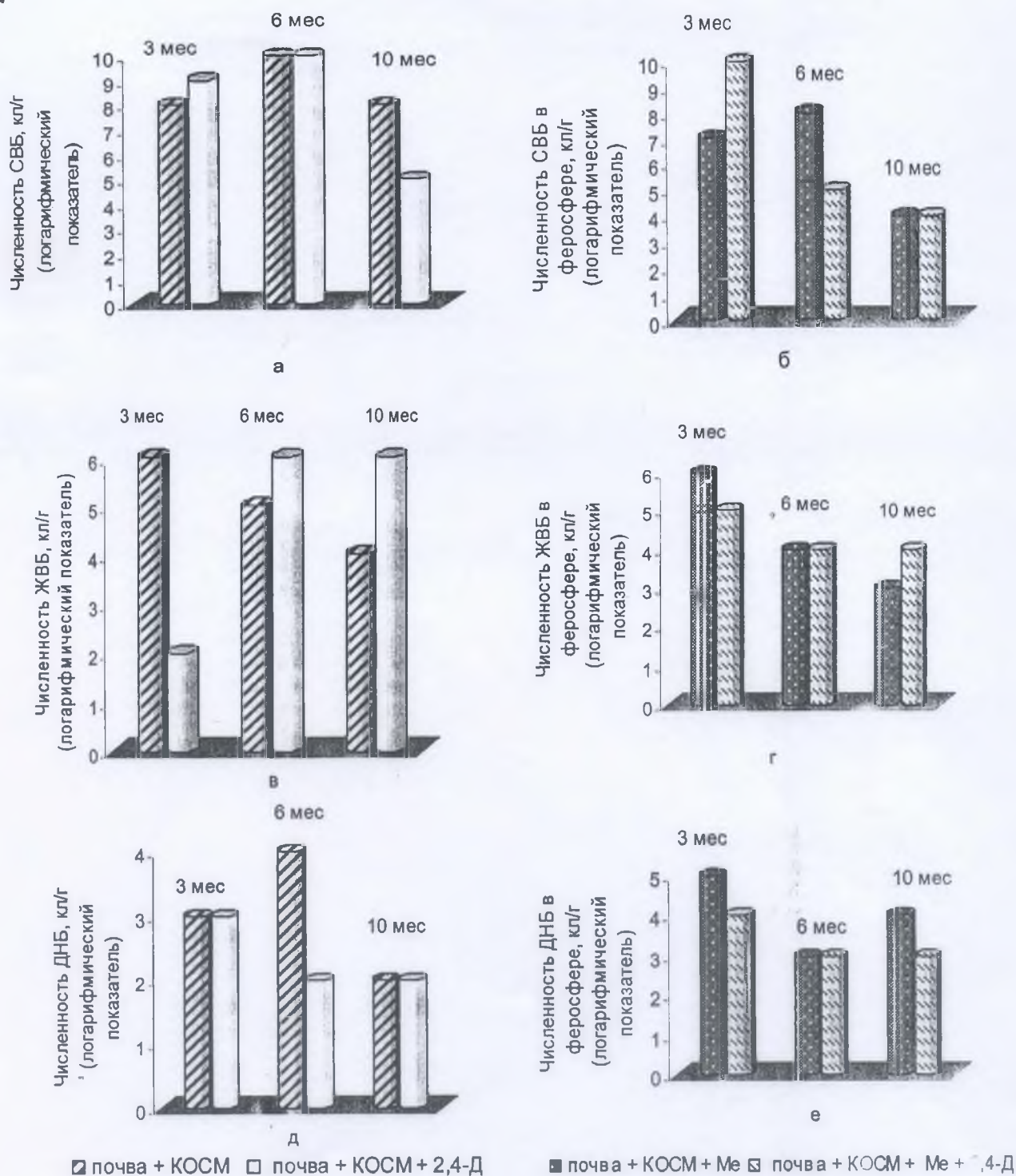


Рис 1. Динамика численности СВБ, ЖВБ и ДНБ в почве.

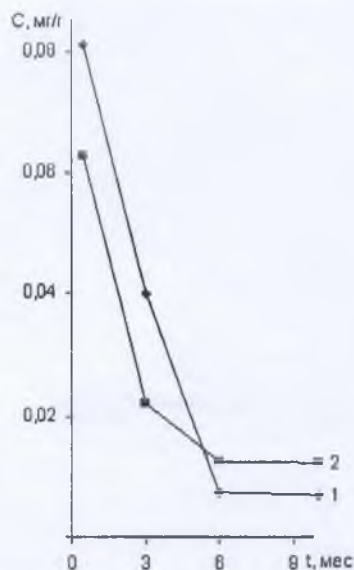


Рис. 2. Зависимость концентрации бутилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты от времени экспозиции. 1 — почва + СВБ + 2,4-Д, 2 — почва + СВБ + Ме + 2,4-Д.

контролем на 4 и 3 порядка, а адгезированных к поверхности металла на 4 и 5 порядков при концентрации пестицида 1 и 2 г/л соответственно. При увеличении концентрации 2,4-Д усиливается его действие на СВБ в биопленке. Изменение численности СВБ коррелирует с количеством сероводорода — основного метаболита бактерий этой эколого-трофической группы: концентрация H_2S снижается в 1,43 и 1,49 раза при концентрации пестицида 1 и 2 г/л соответственно. Пестицид 2,4-Д снижает скорость коррозии малоуглеродистой стали, проявляя невысокий защитный эффект: 27,0 и 30,6 % при концентрации 1 и 2 г/л соответственно. Таким образом, в нейтральной питательной среде Постгейта «В» инокулированной ассоциацией СВБ, в присутствии 2,4-Д биоразрушение малоуглеродистой стали замедляется.

Динамика численности СВБ, ЖВБ и ДНБ — основных деструкторов, входящих в состав коррозионно-опасного микробного сообщества почвы, за период полного разложения 2,4-Д представлена на рис. 1. Пестицид оказывает различное влияние на развитие СВБ в почве (рис. 1, а) и ферросфере (рис. 1, б). Для почвы в 1-й контрольной точке численность оказывается на порядок больше, а в 3-й контрольной точке — на 3 порядка меньше, для ферросферы в точке 1 их количество увеличивается на 3 порядка, в точке 2 уменьшается на 3 порядка, а к концу эксперимента выравнивается.

Динамика численности ЖВБ в почве без и в присутствии пестицида противоположна: без 2,4-Д наблюдается снижение количества ЖВБ (рис. 1, в) на 2 порядка к концу эксперимента,

присутствие пестицида вначале угнетает их развитие (1-я контрольная точка), а затем стимулирует (точка 2). В условиях биоразрушения стали (рис. 1, г) численность ЖВБ без и в присутствии пестицида снижается. При равной численности бактерий в точке 2 их количество в присутствии 2,4-Д в точке 1 ниже на порядок, а в точке 3 выше на порядок, чем без пестицида.

Численность ДНБ в почве в точках 1 и 3 не зависит от присутствия пестицида (рис. 1, д), но без 2,4-Д наблюдается рост на 1 порядок и снижение на 2 порядка их количества, а с пестицидом численность ДНБ снижается к 6 мес на 1 порядок и остается постоянной. Такой же характер влияния пестицида при их большом общем количестве и на ДНБ ферросферы (рис. 1, е). Без 2,4-Д динамика численности ДНБ в ферросфере (минимум в точке 2) и почве (максимум в точке 2) противоположна.

Таким образом, наиболее чувствительными к пестициду являются СВБ в ферросфере и ЖВБ в почве.

Во всех контрольных точках скорость биоразрушения металла в присутствии 2,4-Д оказалась ниже в 1,51, 1,23 и 1,02 раз соответственно, что обеспечивает защитный эффект 34,0, 18,6 и 2,0 %. Защитное действие обусловлено адсорбцией пестицида на поверхности металла и созданием защитной пленки [10, 11]. При этом биоцидного действия пестицида на культуры СВБ, ЖВБ и ДНБ не выявлено.

Зависимость концентрации бутилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в почве от времени экспозиции представлена на рис. 2. В условиях биоразрушения повышается порядок реакции разложения бутилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в почве от 1,0 до 1,5, что приводит к увеличению времени полного разложения гербицида. Через 10 мес. оказалось неразложившимся 8 % пестицида, что в 2 раза больше, чем в контроле.

Таким образом, и в нейтральной питательной среде Постгейта «В», содержащей ассоциацию сульфатовосстанавливающих бактерий, и в почве, инокулированной коррозионно-опасным микробным сообществом в присутствии 2,4-Д биоразрушение малоуглеродистой стали замедляется. В условиях микробной коррозии увеличиваются порядок реакции и период полного разложения бутилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в почве.

Список литературы

1. Агроэкологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів / За ред. В.П.Патіки — Київ: Основа, 2005. — 300 с.
2. Апаньева Н. Д., Демкина Т. С. Стабилизация устойчивости микробных сообществ почв при внесении

- пестицидов // Почвоведение. 1997 — № 1 — С. 69–74.
3. Смикуи Н.В., Курмакова І.М., Третяк О.П. Вплив пестицидів на процес корозії сталі у ґрунті // Спецвип журн. Фізико-хімічна механіка матеріалів: Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів. — 2000. — Т.2. — С. 756–760.
 4. Третяк А.П., Курмакова І.Н., Приходько С.В., Боголюб А.А. Интенсификация микробной коррозии стали в почве в присутствии пестицида 2,4-Д // Міжнарод. конф. «Сучасні проблеми біології екології та хімії» (м. Запоріжжя, 29 бер. — 1 квіт 2007 р.) — Запоріжжя. Запоріж. нап. ун-т, 2007 — С. 488–490.
 5. Фокни М.Н., Жингалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. — М. Металлургия, 1986. — 80 с.
 6. Андреев Е.И., Антоновская Н.С., Пиляшенко-Новохатный А.И., Козлова И.А. Ферросфера — зона взаимодействия микроорганизмов и металла в подземной среде // Актуальные проблемы биологических повреждений и защиты материалов, зданий, сооружений. — М. Наука, 1989 — С. 155–165.
 7. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. — Л. Наука, 1974 — 196 с.
 8. Васильев В.П. Аналитическая химия. Гравиметрические и титриметрические методы анализа. М. Высш. шк. 1989 — 320 с.
 9. Практикум по микробиологии / Под ред. Н.С.Егорова. М. Изд-во Моск. ун-та 1976. — 306 с.
 10. Пуриш Л.М., Погребова И.С., Козлова И.А. Влияние сульфатредуцирующих бактерий на коррозию стали в присутствии ингибиторов. Микробиол. журн. — 2002. — Т. 64, № 6. — С. 67–72.
 11. Андреев Е.И., Козлова И.П., Контева Ж.П. та ін. Мікробна корозія підземних споруд. Київ. Наук. думка, 2005. — 258 с.

Поступила в редакцію 14 09 07

Biodestruction of Low-Carbon Steel at Herbicide 2,4-D Presence

Kurmakova I.N., Prihodko S.V., Demchenko N.R., Tretyak A.P.

Chernigov State Pedagogical University

The influence of herbicide 2,4-D on evolution of soil corrosive dangerous microorganisms and the process of biodestruction of low-carbon steel are investigated. It is displayed that at the presence of 2,4-D biodestruction of low-carbon steel delayed in either growth medium of Postgate «B» containing association of sulphate-reducing bacterium and in soil inoculated by corrosive dangerous microbial association. The reaction degree and the period of 2,4-D chemical agent complete decomposition in soil under the conditions of microbial corrosion are increased.

Key words: low-carbon steel, herbicide 2,4-D, biodestruction

Received September 14 2007

УДК 676.163/168:084

Получение целлюлозы из тополя кисло-бисульфитным способом на магниевом основании

Черёпкина Р.И., Примаков С.Ф., Терещенко О.Н.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Показано, что из быстрорастущей древесины канадского тополя кисло-бисульфитным способом на магниевом основании можно получать целлюлозу повышенного выхода (58–61 %) с высокими показателями прочности. Получена целлюлоза белизной до 70 %, которая в небеленом виде пригодна для производства подпергамента. Варка раствором на магниевом основании в совокупности с простым и эффективным способом регенерации оксида магния и оксида серы позволяет использовать органическую часть щелоков для получения сухих дрожжей, что значительно снизит газовые выбросы в атмосферу.

Ключевые слова: магний кисло-бисульфитный раствор, целлюлоза, древесина тополя