

УДК 622.4.076:620.197.6

М. Полутренко, докт. техн. наук

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

ПРОТИКОРОЗІЙНІ ТА БАКТЕРИЦИДНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ДІОКСОДЕКАГІДРОАКРИДИНУ

Резюме. Проведено лабораторні дослідження протикорозійних властивостей та бактерицидної активності похідних діоксодекагідроакридину до дії сульфат відновлювальних (СВБ) бактерій роду *Desulfotomaculum* sp. та тіонових (ТБ) бактерій *Thiobacillus* sp. Експериментально встановлено, що максимальною активністю за пригніченням ростової активності СВБ були інгібітори 3/0 і 1/0, ефективність яких відповідно становила 97,8% і 95,3%. Ступінь захисту металу від біокорозії, спричиненої СВБ, складала 94,3% та 87,2%. Встановлено, що максимально ефективним інгібітором блокування біокорозійних процесів, зумовлених тіоновими бактеріями, є інгібітор 1/0. Проведено теоретичне оцінювання біорезистентності похідних діоксодекагідроакридину. Високий ступінь захисту металу від корозії даними інгібіторами в присутності СВБ і ТБ та їх бактерицидні властивості відкривають перспективу використання в промислових умовах розвитку біокорозійних процесів при експлуатації підземних металокопункцій різного функціонального призначення.

Ключові слова: похідні діоксодекагідроакридину, бактерії, біокорозія, біорезистентність.

М. Polutrenko

ANTICORROSIVE AND BACTERICIDAL PROPERTIES OF THE DIOXODECAHYDROACRIDINE DERIVATIVES

Summary. The laboratory investigations of anticorrosive properties and bactericidal activity of the dioxodecahydroacridine derivatives to the action of sulfate reducing (SRB) bacteria of the genus *Desulfotomaculum* sp. and thione bacteria (TB) *Thiobacillus* sp. are carried out. The regularities of efficiency changes of the dioxodecahydroacridine derivatives to the growing activity of SRB and TB are determined. It is established experimentally that the max. activity by oppression of growth activity of SRB are inhibitors 3/0 and 1/0 with the efficiency 97,8% and 95,3% correspondingly. The degree of protection from biological corrosion of metal caused by SRB is 94,3% and 87,2%. It is proved here that the most efficient inhibitor of biological blocking of corrosion processes caused by thione bacteria is inhibitor 1/0. The theoretical evaluation of bio-resistance of the dioxodecahydroacridine derivatives is made. The high degree of protection from metal corrosion by means of these inhibitors using SRB and TB opens possibilities for further application of bio-corrosive processes in the industrial environment while operating subterranean metal constructions of various multifunctional purposes.

Keywords: dioxodecahydroacridine derivatives, SRB, TB-bacteria, biological corrosion, bio-resistance

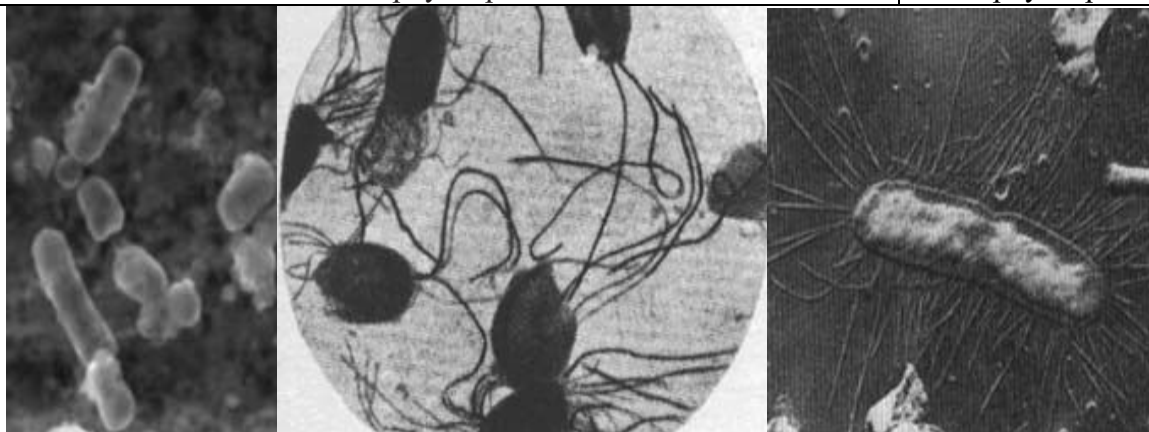
Вступ. Досвід боротьби з корозією свідчить, що надійна та безперебійна робота підземних металокопункцій різного функціонального призначення, найважливішими серед яких є нафтогазопроводи, під дією асоціації ґрунтових мікроорганізмів може бути забезпечена шляхом використання інгібіторів корозії. Найнебезпечнішими корозійними агентами для металу в підземному середовищі є сульфатвідновлювальні (СВБ) бактерії, характеристики яких наведені в табл.1 [1].

Таблиця 1

Характеристика основних типів СВБ

Desulfomonas	Desulfotomaculum	Desulfovibrio	Desulfotomaculum
Відновлюють елементарну сірку		Відновлюють окиснені сполуки сірки	
Прямі нерухомі палички	Рухомі палички з одним джгутиком	Рухливі вібридні клітини з одним	Рухливі паличкоподібні з

		полярним джгутиком	перитрихіальним джгутикуванням
Не спороутворюючі			Спороутворюючі



Анаеробна корозія з участю СВБ характерна для підземних споруд і конструкцій (нафтопромислове обладнання, трубопроводи, нафтобази та ін.), які знаходяться в глинистих зволжених ґрунтах. Корозія металів під дією СВБ пов'язана, в основному, з відновленням сульфатів до біогенного сірководню. Дія СВБ характеризується сильним місцевим роз'їданням на різних ділянках поверхні металу, утворюються окремі каверни або пітінги, в деяких випадках може мати місце й рівномірна корозія. Продукти корозії переважно характерного чорного кольору (включають сульфід, карбонати, гідрати оксидів заліза і багаточисленні колонії СВБ), пахнуть сірководнем, містять близько 40% двовалентного заліза і 5% сірки у вигляді сульфідів. Вони слабо прилягають до поверхні металу, який під їхнім шаром зберігає блискучу поверхню [2–4].

Сьогодні не можна недооцінювати роль мікробіологічних процесів у руйнуванні підземних металокопункцій. Згідно з оцінюванням закордонних дослідників-корозіоністів [5–6] понад 50% пошкоджень трубопроводів на «совісті» мікроорганізмів. Щорічна сума офіційно врахованих біогенних втрат у промислово розвинених країнах, де протикорозійний захист здійснюється на належному рівні, складає від 2 до 3% вартості випуску матеріалів. Вартість заміни підземних труб, пошкоджених бактеріями, в США досягає 2 млрд. доларів щорічно [7]. В Росії втрати нафтової промисловості з причин біокорозії складають до 2% вартості металофонду, при цьому 70–80% цих втрат відносять на рахунок корозії з участю СВБ [8].

Таким чином, СВБ є не тільки важливим біохімічним агентом колообігу сірки в біосфері, але й першочерговим фактором біокорозії в такій техногенній ніші, як ґрунти, а також внутрішня та зовнішня поверхні металу трубопроводів. Діяльність тіонових бактерій та сульфатвідновлювальних бактерій як збудників корозії в умовах підземного середовища чітко лімітується екологічними умовами, і, в першу чергу, вмістом кисню [2, 9].

Постановка проблеми. Оскільки основним метаболітом СВБ є сірководень – стимулятор як корозії, так і водневого окрихчення сталей, то завдання пригнічення ростової активності СВБ є особливо актуальним. Серед різних методів боротьби з біокорозією підземних металокопункцій провідне місце в даний час і на найближчу перспективу відводиться інгібіторному захисту, оскільки він не вимагає значних капіталовкладень. Головними перевагами інгібіторного захисту є його простота, економічність і можливість заміни існуючого інгібітора на ефективніший, не порушуючи при цьому технологічного процесу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Найдієвішим способом захисту від

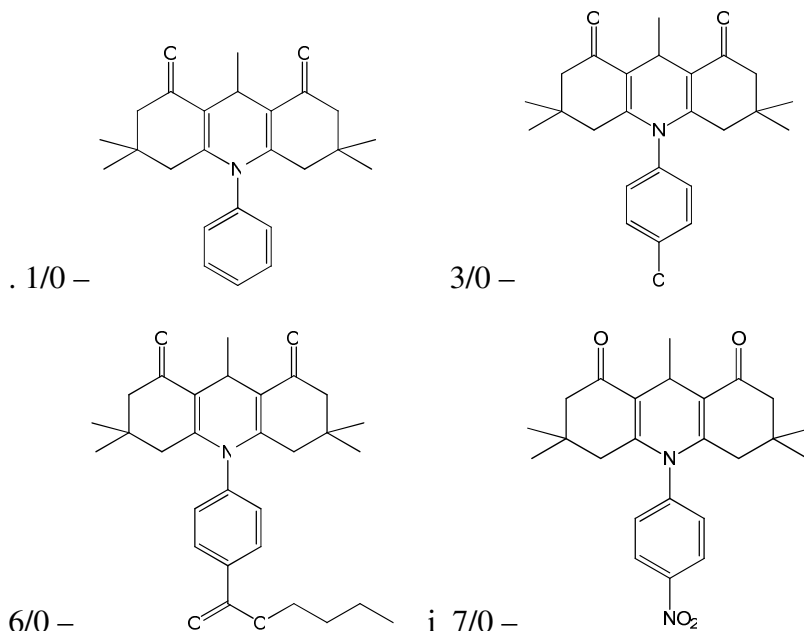
мікробіологічного забруднення ізоляційних покриттів є включення до їх складу інгібіторів корозії (біоцидів) [4, 10–13], які б одночасно виявляли біоцидну дію щодо корозійно-активних мікроорганізмів та гальмували електрохімічну корозію металу. Біоцидами можуть виступати як неорганічні сполуки (хлор, гіпохлорити, пероксид водню, перманганат калію, йод, йодоформ, солі важких металів), так і органічні речовини (спирти, феноли, аміни, четвертинні амонійні солі (ЧАС), елементоорганічні речовини, які пригнічують ріст і розвиток мікроорганізмів різних фізіологічних груп [2]. Концентрація неорганічних біоцидів в ізоляційних покриттях сягає до 20% мас, органічних – 0,5–1,0% мас. Для протикорозійного захисту під дією ґрунтових мікроорганізмів широке використання як інгібітори корозії знаходять нітрогеновмісні органічні сполуки [13–14]. Ефект захисної дії органічних інгібіторів згідно з адсорбційною теорією є утворення на поверхні металу захисних плівок нерозчинних сполук, які екранують поверхню від подальшого впливу корозійного середовища [15].

Проаналізувавши широкий спектр інгібіторів корозії з біоцидною дією як вітчизняного, так і зарубіжного виробництва, було зосереджено увагу на органічних інгібіторах, оскільки їх ефективні концентрації в 20–30 разів менші порівняно з неорганічними.

Особливо актуальним залишається розроблення нових ефективних інгібіторів корозії поліфункціональної дії, зокрема на основі органічних конденсованих гетероциклів, які б не тільки гальмували швидкість корозійних процесів, а й проявляли бактерицидну дію щодо ґрунтових мікроорганізмів.

Мета роботи. Дослідження протикорозійних властивостей та бактерицидної активності похідних діоксодекагідроакридину, які можуть використовуватися для модифікації ізоляційних матеріалів, а також в якості складових поліфункціональних інгібуючих систем.

Матеріали та методи досліджень. Об'єктом досліджень слугували похідні діоксодекагідроакридину 1/0, 3/0, 6/0 і 7/0, синтезовані в лабораторії органічного синтезу доц. Калин Т.І.



Синтезовані сполуки були ідентифіковані за даними ІК-спектрів і спектрів ^1H ЯМР.

Активність пригнічення росту СВБ бактерій роду *Desulfotomaculum sp.* та ТБ бактерій *Thiobacillus sp.*, наданих кафедрою мікробіології Львівського національного

університету ім. Івана Франка, досліджувалась при двох концентраціях інгібіторів 0,2 і 0,5 г/дм³ поживного середовища.

Протикорозійна активність досліджувалась гравіметричним методом згідно з експериментальною методикою [16] на трьох сталевих зразках марки 17Г1С 40x12x10 мм.

Бактерицидні властивості досліджуваних інгібіторів визначались згідно з ДСТУ 3999–2000. Концентрація інгібіторів знаходилася в межах 1,07–1,09 г/л. Контрольними зразками були стерильне середовище Постгейта «В» + металевий зразок, стерильне середовище Постгейта «В» + металевий зразок + відповідний інгібітор.

Ефективність досліджуваних інгібіторів характеризувалась за величиною ступеня захисної дії інгібіторів (Z), розрахованого за формулою (1)

$$Z = V - V_1 / V \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де: V – швидкість корозії в неінгібованому середовищі, мг/дм²·добу;

V₁ – швидкість корозії в присутності інгібіторів, мг/дм²·добу.

Результати досліджень та їх обговорення. Аналіз результатів експериментальних досліджень активності пригнічення росту СВБ бактерій роду *Desulfotomaculum sp.* та ТБ бактерій *Thiobacillus sp.* у ході модельного лабораторного дослідження показав, що при концентрації 0,2 г/дм³ максимально ефективним до дії СВБ виявився інгібітор 6/0, який пригнічував ріст мікроорганізмів на 66,3% (рис.1). Водночас, при збільшенні концентрації інгібіторів до 0,5 г/дм³ радикально змінилася ефективність інгібіторів: лідером за пригніченням ростової активності СВБ став інгібітор 3/0, ефективність якого складала 97,8%. Деяко меншу ефективність (95,3%) проявив інгібітор 1/0. Ефективність інгібіторів 6/0 та 7/0 була істотно нижчою і не перевищувала 80% при концентрації 0,5 г/дм³.

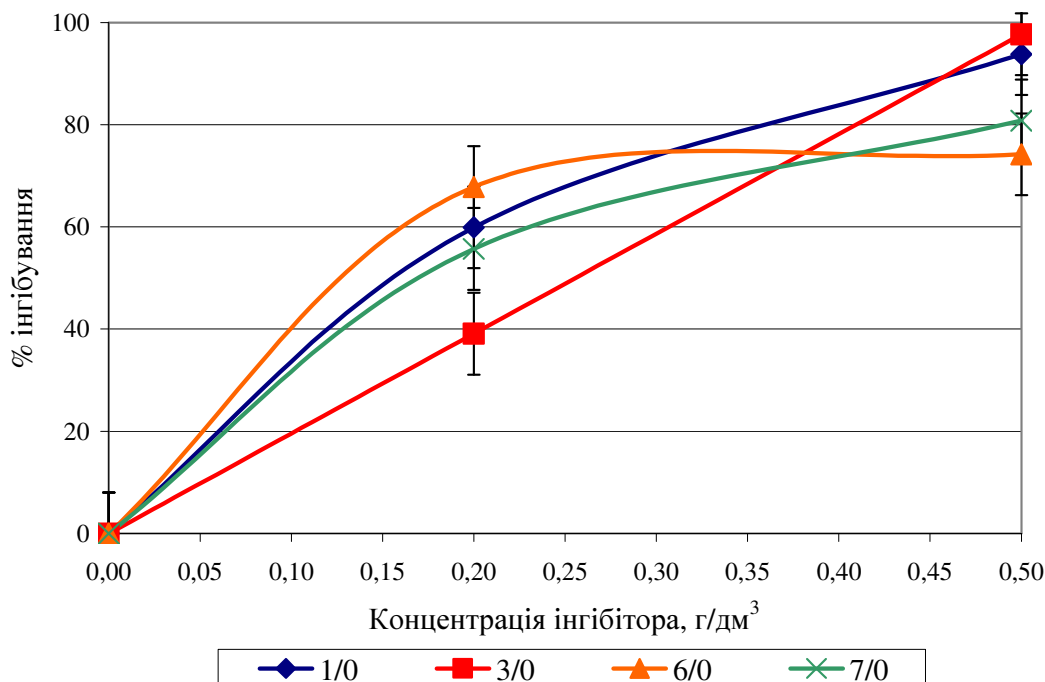


Рисунок 1. Інтенсивність пригнічення росту СВБ нітрогеновмісними інгібіторами корозії

Figure 1. The intensity oppression of growth of SRB nitrogenous corrosion inhibitors

Іншим показником, який характеризує активність інгібіторів корозії, є їх вплив на швидкість корозійних процесів. Швидкість корозії металевих зразків під впливом

досліджуваних інгібіторів (табл.2) зменшувалась відповідно до раніше визначеної активності блокування ними росту СВБ (рис.1). Швидкість корозії в присутності інгібіторів 1/0 та 3/0 зменшувалася з 29,6 мг/дм²·добу до 3,8 та 1,7 мг/дм²·добу відповідно, що забезпечувало ступінь захисту металу від біокорозії даними інгібіторами на 87,2% та 94,3% (табл.2). **Таблиця 2**

Результати корозійних випробувань сталевих зразків під дією СВБ

Назва інгібітора	Середовище Постгейта «В»		Середовище Постгейта «В» + СВБ		рН
	Z, %	Швидкість корозії, мг/дм ² ·добу	Z, %	Швидкість корозії, мг/дм ² ·добу	
		19,7±0,24		29,6±0,2	
1/0	71,5	5,6	87,2	3,8±0,2	7,0
3/0	80,7	3,8	94,3	1,7±0,26	7,0
6/0	37,1	12,4	48,0	15,4±0,28	7,0
7/0	30,9	13,6	60,1	11,7±0,3	7,0

Високий ступінь захисту металу від корозії даними інгібіторами в присутності СВБ (більше 94%) вказує на їх бактерицидні властивості та відкриває перспективу використання в промислових умовах розвитку анаеробної корозії, зумовленої СВБ.

Серед досліджуваних інгібіторів найнижчою ефективністю пригнічення біокорозії володів інгібітор 6/0, що, ймовірно, пов'язано з його структурою.

Остаточне оцінювання ефективності протикорозійної дії інгібіторів в умовах активного розвитку процесів життєдіяльності мікроорганізмів можлива лише за умови вивчення їх довготривалої поведінки, а саме стійкості до впливу бактерій – біостійкості.

Виходячи зі значень енергії хімічного зв'язку між атомами Карбону фенольного ядра та атомами модифікуючих елементів, було дано теоретичну оцінку біорезистентності похідних діоксодекагідроакридину. Інгібітори 3/0 та 7/0 відрізняються від інгібітора 1/0, який є базовим для всієї досліджуваної серії, наявністю в 4' положенні додаткових хлоридної та нітрогрупи відповідно.

Карбон – карбонові зв'язки в бензеновому кільці дуже стійкі й енергія для їх розриву складає 90 ккал/зв'язок, а енергія розриву карбон – водневих зв'язків у метильних радикалах 100–104 ккал/зв'язок. Виходячи з цих міркувань, можна передбачити, що інгібітор 1/0 буде успішно протистояти руйнівним атакам корозійно-активної мікрофлори, тобто виявляти біорезистентні властивості. Перспективи тривалого використання інгібіторів 3/0 і 7/0 не є очевидні, оскільки карбон-хлоридні (85 ккал/зв'язок) та карбон-нітратні (79 ккал/зв'язок) зв'язки, здатні активно руйнуватися мікроорганізмами. В результаті таких перетворень у середовищі будуть накопичуватися хлорид та нітрат йони, які здатні значно активізувати хід корозійного процесу.

Неконкурентний інгібітор 6/0 також навряд чи можна розглядати як біорезистентний, оскільки будь-які карбон – кисневі зв'язки дуже стійкі (90–100 ккал/зв'язок), проте дуже реакційно активні в біохімічних реакціях. А енергія карбон – карбонових зв'язків в аліфатичних ланцюгах не перевищує 32 ккал/зв'язок і зменшується зі збільшенням кількості атомів Карбону в ланцюгу.

Дослідженнями впливу похідних діоксодекагідроакридину на ацидофобні тіонові бактерії *Thiobacillus sp.*, встановлено, що максимально ефективними відносно цієї групи мікроорганізмів є інгібітори 1/0 та 6/0, які проявили ступінь блокування росту 96,2 і 95,9% відповідно (рис.2). Дещо нижчу ефективність проявили інгібітори 3/0 (89,9%) та 7/0 (85,8%).

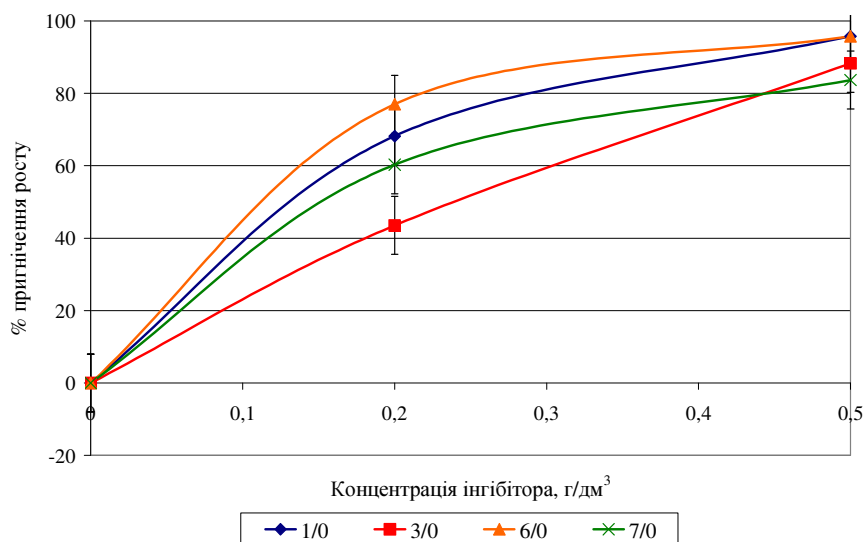


Рисунок 2. Пригнічення ростової активності тіонових бактерій похідними діоксодекагідроакридину

Figure 2. The oppression of growth activity of thione bacteria of the derivatives dioxodecahydroacridine

Експериментально досліджено вплив похідних діоксодекагідроакридину на швидкість корозії металевих зразків у присутності тіонових бактерій *Thiobacillus sp.*, результати яких наведено в табл.3.

Таблиця 3

Вплив похідних діоксодекагідроакридину на швидкість корозії, зумовленої тіоновими бактеріями *Thiobacillus sp.*

Назва інгібітора	Швидкість корозії, мг/дм ² ·добу		
	Стерильне середовище + ТБ	Стерильне середовище + ТБ+ інгібітор	Ступінь захисту металу, %
-	6,22	-	
1/0	-	0,88	85,6
3/0	-	1,43	77,0
6/0	-	0,95	84,7
7/0	-	2,05	67,0

Результати експериментальних досліджень свідчать, що максимально ефективним інгібітором блокування біокорозійних процесів, зумовлених тіоновими бактеріями *Thiobacillus sp.*, виявився інгібітор 1/0. Модифікація даним інгібітором бітумно-полімерних покриттів призведе до надання їм біостійкості до руйнівного впливу корозійнонебезпечних мікроорганізмів.

Отримані експериментальні результати є важливими з наукової точки зору, оскільки відкривають перспективу для моделювання інноваційних

поліфункціональних інгібуючих систем. Оцінювання біостійкості інгібіторів корозії, під дією мікроорганізмів, у процесі експлуатації ізоляційних покриттів може стати основою для прогнозування реакції довкілля на техногенне втручання в природне середовище.

Висновки. Досліджено протикорозійні властивості та бактерицидну активність похідних діоксодекагідроакридину до дії сульфатвідновлювальних (СВБ) бактерій роду *Desulfotomaculum sp.* та тіонових (ТБ) бактерій *Thiobacillus sp.* Експериментально встановлено, що максимальною активністю за пригніченням ростової активності СВБ були інгібітори 3/0 і 1/0, ефективність яких відповідно становила 97,8% і 95,3%. Ступінь захисту металу від біокорозії даними інгібіторами складала 94,3% та 87,2%. Встановлено, що максимально ефективним інгібітором блокування біокорозійних процесів, зумовлених тіоновими бактеріями також виявився інгібітор 1/0. Проведено теоретичне оцінювання біорезистентності похідних діоксодекагідроакридину. На основі результатів корозійних та мікробіологічних досліджень рекомендовано використовувати похідні діоксодекагідроакридину як складові інноваційних поліфункціональних інгібуючих систем з метою модифікації ізоляційних покриттів для захисту металу від біокорозії при експлуатації підземних металоконструкцій.

Conclusions. The anticorrosive properties and bactericidal activity of the dioxodecahydroacridine derivatives to the action of sulfate reducing (SRB) bacteria of the genus *Desulfotomaculum sp.* and thione bacteria (TB) *Thiobacillus sp.* are investigated. It is proved experimentally that the max. activity by oppression of growth activity of SRB are inhibitors 3/0 and 1/0 with the efficiency 97,8% and 95,3% correspondingly. The degree of protection from biological corrosion of metal caused by is SRB 94,3% and 87,2%. The most efficient inhibitor of biological blocking of corrosion processes caused by thione bacteria is inhibitor 1/0. The theoretical evaluation of bio-resistance of the dioxodecahydroacridine derivatives is made. Based on the results of microbiological and anti-corrosive investigation, it is recommended to use dioxodecahydroacridine derivatives as constituents of innovative polyfunctional inhibitory systems for modification of the insulating lining to protect the metal from biological corrosion while operating the subterranean metal constructions.

Список використаної літератури

1. Балькин, В.Н. Анализ результатов исследований по определению зараженности нефтепромысловых сред СВБ на объектах ТПП «Урайнефтегаз» [Текст] / В.Н. Балькин // Инженерная практика. – 2010. – № 6. – С. 94–98.
2. Андреюк, К.І. Мікробна корозія підземних споруд [Текст] / К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева та ін. – К.: Наукова думка, 2005. – 258с.
3. Козлова, И.П. Микробная коррозия и защита микробных металлических сооружений [Текст] / И.П. Козлова, Ж.П. Коптева, Л.М. Пуриш и др. // Практика противокоррозионной защиты. – 1999. – № 3. – С. 21–27.
4. Вигдорович, В.И. Закономерности углеродистой стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий и ее ингибирование [Текст] / В.И. Вигдорович, А.В. Рязанов, А.Н. Завершинский // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 8. – С. 35–37.
5. Booth, G.H. Microbiological corrosion [Text] / G. H. Boot // London. – : Mills and Boon Limited, 1971. – 63р.
6. Booth, G.H. Cathodic characteristics of mild in suspension of sulphate-reducing bacteria [Text] / G.H. Boot, A.K. Tiller // Corr. Sci. 1968. – V. 8. – p. 583–600.
7. Connel, W.E. Sulfate reducing in soil: effects of redox potential and pH [Text] / W.E. Connel, W.H. Patric // Science. 1968. – V. 159. – p. 3810. – P. 86–89.
8. Герасименко, А.А. Защита машин от биоповреждений [Текст] / А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1984. – 248с.
9. Андреюк, Е.И. Микробная коррозия и ее возбудители [Текст] / Е.И. Андреюк, В.И. Билай, Э.З. Коваль и др. – Киев.: Наукова думка, 1980. – 288с.
10. Заварзин, Г.А. Литотрофные микроорганизмы [Текст] / Г.А. Заварзин. – М.: Наука, 1972. – 161с.
11. Hamilton, W.A. Sulfate-reducing bacteria and anaerobic corrosion [Text] / W.A. Hamilton // Ann. Rev. Microbiol. – 1985. – 39. – P. 195–217.
12. Бойченко, С.В. Забезпечення біологічної стабільності вуглеводневих палив [Текст] / С.В. Бойченко, Н.М. Кучма // Вісник НАУ. – 2004. – № 4. – С. 161–164.
13. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозии [Текст] / И.Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352с.

14. Григорьев, В.П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии [Текст] / В.П. Григорьев, В.В. Экилик. – Ростов н/Д.: Изд-во Ростовского университета, 1978. – 182с.
15. Куприн, В.П. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности [Текст] / В.П. Куприн. – К: Наукова думка, 1996. – 161с.
16. Сухотин, А.М. Техника борьбы с коррозией [Текст]/ А.М. Сухотин. – Л.: Химия, 1980. – 223с.

Отримано 20.11.2013