

А. А. Грибанькова, М. А. Мямина, С. М. Белоглазов

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЯГКОЙ СТАЛИ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИЕ БАКТЕРИИ

Описаны особенности коррозии стали марки Ст. 3 в водно-солевых средах, содержащих сульфатредуцирующие бактерии. Показана биоцидная и ингибирующая роль ряда органических соединений в процессе коррозии и наводороживания стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий.

This article focuses on the features of corrosion of St. 3 steel in water-salt media containing sulfate-reducing bacteria. The authors emphasises the biocide and inhibitor role of a number of organic substances in the course of corrosion and hydrogen absorption of steel in presence of sulfate-reducing bacteria.

Ключевые слова: коррозия стали, сульфатредуцирующие бактерии, биоцидное действие, органические соединения, наводороживание стали, *Desulphovibrio*.

Key words: steel corrosion, sulfate-reducing bacteria, biocide action, organic compounds, hydrogen absorption of steel, *Desulphovibrio*.

Значительная часть коррозионных разрушений металлов во многих природных и производственных средах — результат биологической коррозии. Опасность бактериальной коррозии состоит в том, что бактерии быстро размножаются и легко приспосабливаются к изменениям физических, химических и биологических условий среды [1]. Особая роль в ускорении коррозии металлов принадлежит сульфатредуцирующим бактериям (СРБ). Их основным метаболитом становится сероводород — сильный стимулятор коррозии стали [2–4] и абсорбции ею водорода, выделяющегося на катодных участках локальных коррозионных элементов [5]. Сероводород сильно ускоряет водородное охрупчивание стали в условиях ее катодной поляризации в растворе кислоты [5]. Существует мнение, что СРБ могут выступать как деполаризаторы катодов, снимая с них адатомы водорода, необходимые клеткам данных



бактерий для сульфатредукции [10]. Это, по-видимому, должно было бы уменьшать абсорбцию водорода приповерхностными слоями стали.

В настоящее время, как и ранее, наиболее перспективным способом борьбы с коррозией металла под воздействием СРБ оказывается использование ингибиторов с биоцидной активностью [6]. Ниже приведены результаты исследования некоторых органических соединений, выполняющих эти функции.

Задачами исследования было:

- 1) найти связь между эффективностью биоцидного действия органических веществ, имеющих различный состав, и строением молекул;
- 2) установить связи между скоростью коррозии и количеством абсорбированного водорода;
- 3) установить зависимость этого количества от числа микробных клеток в коррозионной среде;
- 4) подобрать ингибиторы наводороживания стали, обладающие биоцидным действием, с помощью нахождения коэффициента распределения между полярной и неполярной фазами смоделировать процесс проникновения органических молекул с ингибирующей коррозия активностью в микробную клетку.

Методика эксперимента

В работе изучали влияние органических соединений (ОС) на жизнедеятельность СРБ-активных участников биогенной сульфидной коррозии стали. В качестве накопительной культуры, выделенной из природного источника, была выбрана ассоциация микроорганизмов, в которой условиями выращивания на жидкой селективной среде [11] обеспечивался приоритет бактериям рода *Desulphovibrio*. СРБ были культивированы в виде чистой культуры на этой же среде (в г/л: NaCl 7,5; MgSO₄ 1,0; Na₂SO₄ 2,0; Na₂CO₃ 1,0; NaH₂PO₄ 0,5; лактат Са 2,0). В коррозионных исследованиях использовали образцы из стали марки Ст. 3. За развитием коррозионных процессов следили при помощи гравиметрического, потенциометрического и потенциостатического методов. Наблюдения за жизнедеятельностью СРБ вели путем учета численности бактериальных клеток с помощью камеры Горяева. Величины pH и редокс-потенциала сред определяли потенциометрически. Определение концентрации биогенного сероводорода в среде производили методом осадительного иодометрического титрования по калибровочному графику.

Для получения информации о способности проникновения молекул исследуемых ОС через клеточные мембраны был определен коэффициент распределения (K_p) между двумя фазами — водой и n-гексаном — методом абсорбционной спектроскопии. Моделирование клеточной стенки двухфазной средой «октанол — вода» ранее использовали в работах [12; 13] и получили хорошую корреляцию ингибирующей эффективности развития трех очень разных микроорганизмов (сенной палочки, палочки Коха и возбудителя малярии) и величины коэффициента распределения по Нернсту концентрации ОС в водной фазе до ее контакта с n-гексаном, моделирующим гидрофобную часть клеточной стенки, и после перехода части молекул в неполярную фазу были основаны на уменьшении интенсивности спектров поглощения в видимой и УФ-областях с помощью спектрофотометра СФ-4А.



Исследования стали Ст. 3 на наводороживание выполняли по методу анодного растворения плоского образца, подвергнутого ранее экспозиции в коррозионной среде, содержащей сульфатредукторы, в условиях, которые исключали как потерю водорода, высвобождаемого при разрушении кристаллической решетки металла, так и выделение на поверхности стали кислорода, поскольку метод основан на убыли растворенного в анолите кислорода вследствие его связывания с высвобождающимся из металла водородом в молекулы воды [14].

В работе изучено влияние одно-, двух- и трехатомных фенолов, вводимых в коррозионную среду (водно-солевой раствор, содержащий СРБ) спустя 2 суток, когда численность СРБ достигла 80 млн/мл. Исследованные органические соединения известны как дешевые антимикробные средства. Интерес представляло изменение биоцидной активности при возрастании числа спиртовых групп в молекулах фенолов и их ингибирующего коррозию действия.

25

Полученные результаты и их обсуждение

При изучении изменения величины электродного потенциала (Е) стали через 1 сутки после введения в коррозионную среду ОС установлено его резкое облагораживание на несколько десятков милливольт (рис. 1), которое было, как правило, тем больше, чем выше концентрация ОС. При наличии всех исследованных веществ после резкого облагораживания Е постоянно смещается в сторону более отрицательных значений на несколько десятков мВ и после суток экспозиции принимает практически постоянное значение.

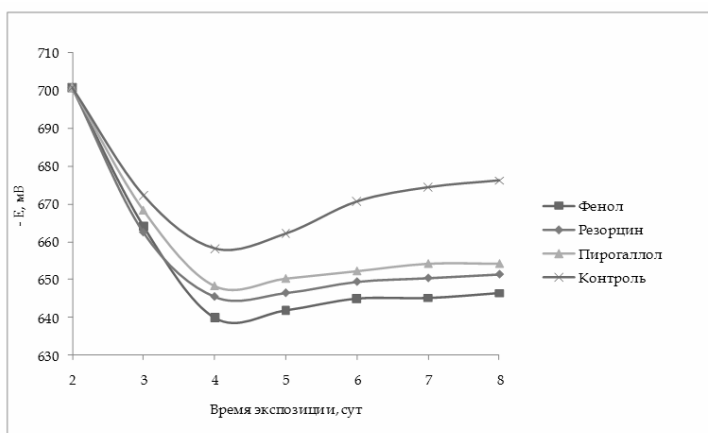


Рис. 1. Влияние органических веществ на электродный потенциал стали Ст. 3 при микробиологической коррозии

В ходе эксперимента одновременно с введением ОС с предполагаемой биоцидной активностью производили первое измерение количества биогенного H_2S в системе. При введении всех изучаемых ОС в первые 4–5 суток наблюдали снижение концентрации H_2S (рис. 2), что свидетельствует о подавлении ими жизнедеятельности СРБ. Через 144 ч



после инокуляции среды СРБ происходило истощение питательной среды, и концентрация H_2S приобретала относительно постоянное значение (на 6–7-е сутки экспозиции). В сериях с органическими добавками наблюдали более активное по сравнению с контрольной снижение концентрации сероводорода, усиливающееся с повышением концентрации исследуемых ОС. Биологическую активность исследуемых веществ оценивали по концентрации ОС, являющейся летальной для 50 % клеток СРБ, $C_{50\%}$. В результате проведенных экспериментов была обнаружена обратная зависимость между значениями коэффициента распределения (K_p) и $C_{50\%}$ (табл.).

26

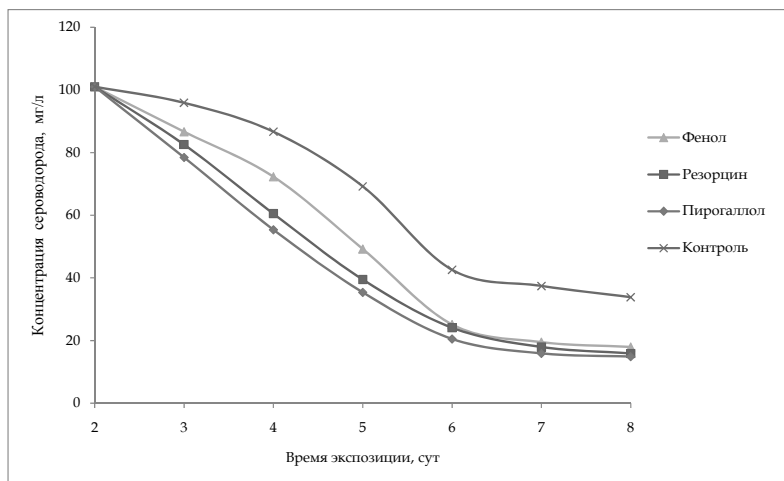


Рис. 2. Влияние органических добавок на содержание сероводорода в системе при микробиологической коррозии стали Ст. 3

Коэффициент распределения (K_p) исследованных веществ, скорость коррозии стали (K) и степень ее защиты (Z) исследованными ОС

Органическое вещество	Концентрация, ммоль/л	K_p	$C_{50\%}$	K , г/м ² ·сут	Z , %
Фенол (доб. А)	1	0,65	1,2	0,031	34
	2			0,03	36
	5			0,028	40
	10			0,024	48
	15			0,019	59
Резорцин (доб. В)	1	0,52	2	0,038	20
	2			0,032	32
	5			0,031	34
	10			0,027	42
	15			0,024	49
Пирогаллол (доб. С)	1	0,46	2,5	0,041	12
	2			0,038	20
	5			0,035	26
	10			0,029	38
	15			0,027	42



При рассмотрении корреляции между K_p веществ и $C_{50\%}$ обнаружено, что графики каждой из исследованных групп достаточно хорошо аппроксимируются прямой с характерным для нее углом наклона к оси абсцисс. Результаты однозначно свидетельствуют, что биоцидное действие всех исследованных ОС регулируется проникновением их молекул через клеточные стенки внутрь микробной клетки.

Оказалось, что серосодержащие и гидроксильные производные ароматических углеводов обладают наибольшими значениями $C_{50\%}$ и наименьшими — K_p . Коэффициент корреляции между K_p и числом клеток в объеме коррозионной среды для фенолов составляет 0,70—0,76. Для гетероциклических соединений была найдена линейная зависимость между K_p и $C_{50\%}$, характеризующаяся меньшими значениями коэффициента корреляции.

Обнаружено формирование водородонасыщенного приповерхностного слоя стали, не превышающего 40 мкм, причем в более глубоко расположенном объеме металла практически не превышает уровень металлургического водорода, и увеличение насыщения водородом приповерхностных слоев стали от длительности экспозиции в среде, содержащей биогенный сероводород от 50 до 200 ч, приводит к линейному росту интегрального водородосодержания, но не толщины этого слоя. Ранее было установлено, что катодная поляризация в растворе кислоты и электроосаждение защитных покрытий (Zn, Cd, Cu, Ni, Sn, Cr) обуславливают насыщение водородом приповерхностных слоев стали и сильное ухудшение ее механических характеристик (усталость при циклическом и статическом нагружении, пластичность при скручивании проволочных образцов и др.).

Найдены эффективные ингибиторы наводороживания стали в условиях ее микробиологической коррозии, причем оказываемое ими понижение максимума водородосодержания на глубине 10—20 мкм (рис. 3) от входной поверхности не сопровождается уменьшением толщины водородосодержащего слоя, что объясняет его особенно напряженно-деформированное состояние.

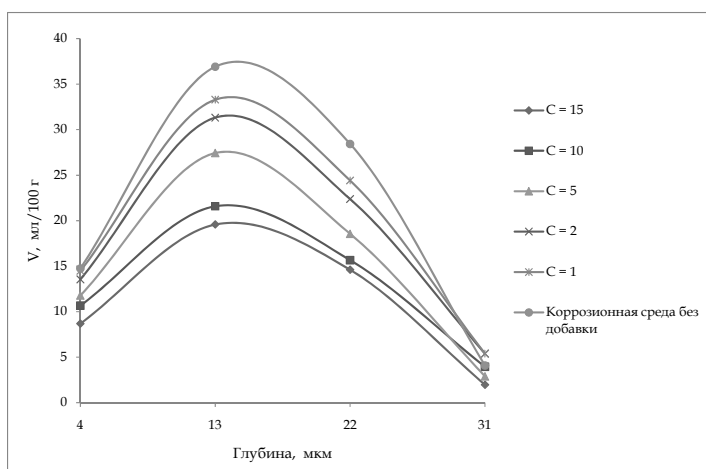


Рис. 3. Распределение водорода по глубине стальных образцов в зависимости от концентрации доб. А (мМоль/л)



Интегральное водородосодержание стали линейно связано со скоростью ее коррозии, но разные ингибиторы не в одинаковой степени уменьшают эти величины.

Обнаружена также линейная зависимость интегрального водородосодержания приповерхностного слоя стали от количества бактериальных клеток в единице объема коррозионной среды. Разные ингибиторы показали различное торможение процесса абсорбции водорода сталью по сравнению с концентрацией, обеспечивающей одинаковый биоцидный эффект, что и ожидалось, поскольку последний зависит во многом от проникающей способности молекул ингибиторов через клеточные мембраны (она определена и соотнесена с биоцидным действием). Однако наличие определенной общности (функциональных групп, содержащих азот, кислород и серу или соединение этих элементов в качестве гетероатомов) в структуре молекулы органического соединения, проявляющего свойства ингибитора коррозии, наводороживания стали и биоцида на сульфатредуцирующие бактерии можно считать установленным.

Выводы

Все исследованные ОС замедляли биогенную коррозию стали вследствие их большей или меньшей биоцидности для СРБ, связанной с проникновением молекул этих веществ через клеточные стенки внутрь микробной клетки.

Установлена зависимость скорости коррозии стали от количества бактериальных клеток, аппроксимируемая прямыми, угол наклона которых характеризует как биоцидную, так и ингибирующую коррозию активность каждого ОС.

Определено водородосодержание поверхностного слоя стали Ст. 3, подвергнутой коррозии в водно-солевой среде в присутствии СРБ и выявленных нами ингибиторов коррозии. Обнаружено уменьшение водородосодержания при наличии этих соединений. Ингибирующая наводороживание эффективность изученных органических соединений изменяется в зависимости от состава и строения молекул.

Подтверждено крайне неравномерное распределение водорода по глубине стали, обнаружено прогрессивное понижение водородосодержания с увеличением концентрации ингибиторов-биоцидов, которое становится линейным начиная с $C > 5$ мМоль/л. Обнаружены линейные зависимости интегрального водородосодержания от скорости коррозии стали и количества микробных клеток в коррозионной среде.

При изучении коэффициента распределения органических ингибиторов с биоцидным эффектом между полярной и неполярной фазами (вода / n-гексан), найдены линейные зависимости эффективности биоцидного действия исследованных ОС от способности их молекул проникать через клеточные мембраны.

Список литературы

1. Андреев Е. И., Козлова И. А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. М., 1977.
2. Герцог Э. А. Коррозия стали в сероводородной среде. М., 1964.



3. Гоник А. А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения. М., 1976.
4. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М., 1984.
5. Белоглазов С. М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л., 1975.
6. Забарзин Г. А. Литотрофные микроорганизмы. М., 1972.
7. Postgate J. R., Campbell L. L. Classification of Desulfovibrio species? The non-sporulating sulphate-reducing bacteria // Bacteriol. Rev. 1966. Vol. 31. P. 732–738.
8. Трошин А. С. Распределение веществ между клеткой и средой. Л., 1985.
9. Накагаки М. Физическая химия мембран. М., 1991.
10. Белоглазов С. М., Конашкова Л. П. Коррозия и защита металлов: сб. науч. тр. Калининград, 1978. №4.

Об авторах

Анжела Алексеевна Грибанькова — канд. хим. наук, доц., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, e-mail: Agribankova@kantiana.ru

Мария Алексеевна Мямина — канд. хим. наук, доц., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, e-mail: MMyamina@kantiana.ru

Сергей Михайлович Белоглазов — д-р хим. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канта.

About authors

Dr. Anzhela A. Gribankova — Associate Professor, IKBFU, e-mail: Agribankova@kantiana.ru

Dr. Mariya A. Myamina — Associate Professor, IKBFU, e-mail: Mmyamina@kantiana.ru

Prof. Sergey M. Beloglazov — IKBFU.