

ПРОИЗВОДНЫЕ 1,4-ГИДРОКИНОНА В РОЛИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ СТАЛИ В ПРИСУТСТВИИ СРБ

© 2011 С.А. Терюшева¹, Г.С. Белоглазов², С.М. Белоглазов³

Приведены результаты исследования производных 1,4-гидрохинона как ингибиторов микробиологической коррозии и наводороживания мягкой стали в водно-солевой среде, поддерживающей развитие сульфатредуцирующих бактерий и близкой по составу к морской воде, содержащей биогенный сероводород. Определяли содержание H_2S , бактериальный титр в коррозионной среде, ее pH и Eh и φ стали, а также количество абсорбированного приповерхностными слоями стали водорода. Защитный эффект от коррозии, проявляемый лучшими из исследованных соединений, достигает 65...84 %, а при действии на наводороживание стальных образцов — 60...72 %. Коэффициент снижения числа клеток СРБ производными 1,4-гидрохинона составляет 48...84 %, а степень подавления — 29...57 % (при $C=5$ мМоль/л).

Ключевые слова: микробиологическая коррозия, наводороживание, сульфатредуцирующие бактерии, ингибиторы, органические соединения, биоциды, производные гидрохинона.

Микробной коррозии подвергается различное оборудование нефтедобычи и переработки, химической, металлургической, пищевой, целлюлозно-бумажной промышленности, а также различные конструкции и сооружения, находящиеся в непосредственном контакте с почвой и морской водой, топливные резервуары, системы, агрегаты, их покрытия и материалы, узлы, детали морских судов. Особо интенсивно протекают коррозионные разрушения металлов при участии некоторых микроорганизмов (МО), причем 50 % коррозионных разрушений металлоконструкций связано с деятельностью МО, а ежегодные потери от биоповреждений ряда промышленных развитых стран оценивают миллиардами долларов. В РФ до 80 % коррозионных отказов оборудования из высокопрочных сталей в этой области связано с активностью литотрофных анаэробных сульфатредуцирующих бактерий (СРБ), в США — не менее 75 % за счет сульфидного растрескивания — частного случая водородного охрупчивания, водородного растрескивания и ориентированного напряжениями водородного растрескивания. Эти среды появляются в результате активной сульфатредукции [1].

¹Терюшева Светлана Александровна (sterjusheva@mail.ru), кафедра технологии материалов и судоремонта Балтийской государственной академии рыбопромыслового флота, 236029, Российская Федерация, г. Калининград, ул. Молодежная, 6.

²Белоглазов Георгий Сергеевич (drgeorge59s@gmail.com), кафедра физики университета Додома, Объединенная Республика Танзания, Додома, 259.

³Белоглазов Сергей Михайлович (smbeloglazov@mail.ru), кафедра химии Балтийского федерального университета имени Иммануила Канта, 236041, Российская Федерация, г. Калининград, ул. Александра Невского, 14.

Органические соединения (ОС), вводимые в среду как ингибиторы коррозии, могут тормозить не только процессы на поверхности стали, но и абсорбцию ею катодного водорода [2–6].

В качестве объектов исследования были использованы образцы $50 \times 20 \times 15$ из листовой стали Ст3, шлифованные микронной шкуркой, широко применяемой в конструкциях, эксплуатируемых в средах с МО. Образцы обезжировали этанолом, облучали УФ и экспонировали 168 ч в водно-солевой среде, инокулированной СРБ вида *Desulfovibrio desulfuricans*, накопительная культура которых была предварительно создана на основе природных МО, выделенных многократным пересевом на элективной питательной среде Постгейта "Б" проб, отобранных из ручья "Парковый" (Калининград). Состав среды Постгейта "Б" г/л: хлорид натрия 7,5; сульфат магния 1,0; сульфат натрия 2,0; карбонат натрия 1,0; дигидроортофосфат натрия 0,5; лактат кальция. Ранее было показано [7–9], что 168 ч достаточно для завершения жизненного цикла популяции СРБ рода *Desulfovibrio* в ограниченном объеме герметично закрытого сосуда.

Во время экспозиции определяли рН, редокс-потенциал (Eh), концентрацию биогенного H_2S в среде (осадительным йодометрическим титрованием), численность бактерий (в фазовом контрасте под микроскопом БИОЛАМ "ЛОМО" в камере Горяева) и электродный потенциал стали (φ).

Было изучено действие 1,4-гидрохинонов (ОС1...ОС5) в концентрации 1, 2 и 5 мМоль·л⁻¹ на подавление жизнедеятельности СРБ и ингибирование водородо-абсорбций приповерхностными слоями стали (они, будучи продуктами восстановления хинонов, содержат ароматические кольца с активной π -электронной системой, причем кислород в –ОН группе несет избыточный положительный заряд). По этой причине вероятна физическая адсорбция молекул гидрохинонов за счет электростатического взаимодействия кислорода –ОН групп с отрицательно заряженной (поскольку $F_e\varphi_{q=0} = -0,37$ В) поверхностью железа. Наличие в молекуле нескольких эффективных центров адсорбции может вести к образованию поверхностных хелатных комплексов, обеспечивая высокую степень защиты от коррозии. В локализованной донорно-акцепторной связи "металл-ингибитор" исследованные органические ингибиторы выступают в качестве доноров электронов, а металлические ионы — акцепторов. Присутствие ингибиторов-доноров на межфазной границе вызывает торможение анодного процесса ионизации металла [2–6].

Латентная фаза развития СРБ в исследуемой коррозионной среде составляет 48 ч, поэтому ОС с предполагаемой ингибирующей активностью и стальные образцы вводили в среду Постгейта "Б" спустя 48 ч после инокуляции среды одинаковым количеством накопительной культуры СРБ. Максимальное число клеток в среде достигается на 4 сут. Затем с истощением питательной среды оно снижается до некоторого минимума при переходе СРБ в латентное состояние. Однако подавление численности СРБ за все время экспозиции под действием ОС в каждом случае было больше естественного спада численности в контрольной серии (рис. 1). Все ОС с увеличением их концентрации вызывали большее подавление метаболических процессов в клетках СРБ.

Один из главных метаболитов СРБ — сероводород. Исследование кинетики коррозии стали Ст3 в средах, содержащих СРБ, показало, что стимулирование коррозии железа или стали сероводородом связано с адсорбцией на металле S^{2-} или HS^- (при этом уменьшается перенапряжение выделения водорода и ускоряется катодный процесс). Взвесь сульфидов, осаждающаяся на поверхности железа или стали, образует с ними многочисленные гальванические микропары, в которых

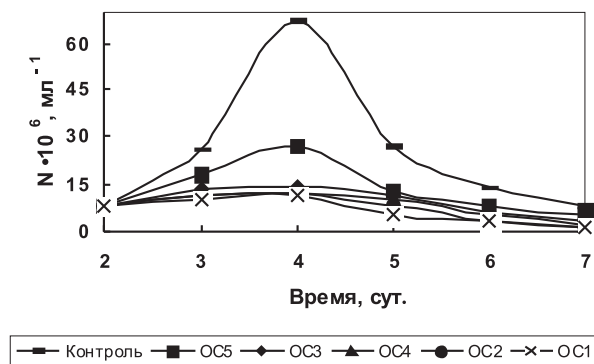


Рис. 1. Изменение численности активных клеток СРБ во времени в коррозионной среде Постгейта "Б" при микробиологической коррозии стали Ст3 в присутствии $5 \text{ мМоль} \cdot \text{л}^{-1}$ производных гидрохинона

они являются анодами, а контактирующий с ними сульфид железа — катодом, что вызывает развитие локальной коррозии. В морской воде под влиянием СРБ развивается питтинговая коррозия. Активная сульфатредукция приводит к большому наводороживанию стали в морской воде. От $C(\text{H}_2\text{S})$ в системе зависят как рН и Eh среды, так и φ стали. С развитием жизненного цикла СРБ $C(\text{H}_2\text{S})$ увеличивается, достигает максимума и резко падает к 7 сут экспозиции образцов. В выбранных условиях максимум $C(\text{H}_2\text{S})$ соответствует максимальной численности СРБ. В сериях с ОС более резко происходит снижение $C(\text{H}_2\text{S})$, чем в контрольной серии, и оно тем больше, чем выше концентрация исследуемых веществ (рис. 2). Уже весьма малые концентрации ОС (1 и 2 мМоль·л⁻¹) в среде приводят к резкому падению бактериального титра и продукции биогенного H_2S .

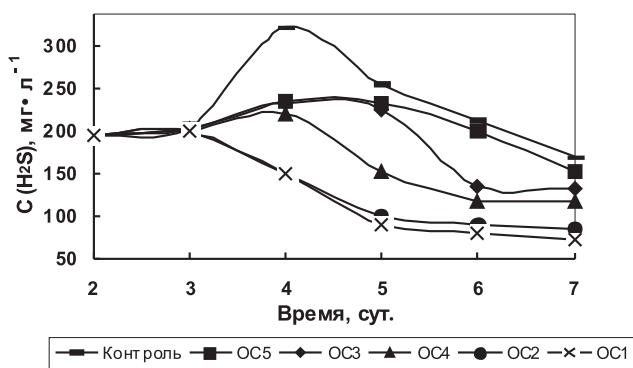


Рис. 2. Изменение концентрации H_2S во времени при СРБ-коррозии в присутствии производных гидрохинона в концентрации $5 \text{ мМоль} \cdot \text{л}^{-1}$

Известно [8; 9], что рН= 7,0...7,8 оптимально для роста *Desulfovibrio desulfuricans*, но допустим и более широкий интервал рН (5...9,5). В среде, инокулированной бактериями, в отсутствие ОС к 4 сут экспозиции наблюдается максимум их развития при рН= 6,0...9,0, поэтому в этом интервале рН коррозия при участии СРБ максимальна. При рН > 9,6 питательные компоненты среды выпа-

дают в осадок, и бактерии перестают развиваться. Исследованные ОС подавляют метаболические процессы в клетках СРБ, и рН снижается медленнее.

Одно из важных условий развития СРБ — отрицательные значения $E_h = -80... -100$ мВ среды, определяющие скорость сульфатредукции. Пока $E_h < 0$ не достигнуто, условия для размножения клеток малоблагоприятны, их деление задерживается, а размеры, особенно длина, заметно возрастают [10], что нами и наблюдалось. Чем быстрее развивается культура, тем быстрее снижается E_h , что сказывается на φ железа. В первые дни экспозиции E_h имеет отрицательные значения, благоприятствующее развитию СРБ. Со временем экспозиции E_h смещается в положительную область, что связано с увеличением концентрации H_2S в системе, как восстановленной формы. Максимальное повышение E_h наблюдается на 4 сут. При отмирании клеток МО на 5–7 сут экспозиции E_h уменьшается, принимая относительно стабильные значения вследствие падения концентрации H_2S в среде.

Большое влияние на φ стали оказывают концентрация сероводорода, формы его существования в среде, которые определяются величиной рН. Характер зависимостей $\varphi - \tau$ для контрольной серии и сред с ОС принципиально одинаков. В первые 72 ч экспозиции СРБ интенсивно смещают φ в отрицательном направлении и ускоряют тем самым анодный процесс электрохимической коррозии, затем происходит его облагораживание, причем адсорбция ОС на стали с формирующимися на ней продуктами коррозии, отражается на величине φ . Следует подчеркнуть, что интенсивность влияния ОС на электродный потенциал во всех случаях соответствует их биоцидной активности на СРБ и подавлению ими продукции H_2S . Ранее подобное соответствие наблюдали для других ОС и поверхностей Al и Ni-Co [7–9].

Абсорбированный сталью водород определяли сразу после коррозии 168 ч в среде с накопленными в ней метаболитами СРБ (H_2S и карбоновые кислоты), содержащей ОС с предполагаемой ингибиторной и биоцидной активностью, так и без ОС в коррозионной среде. Определение абсорбированного сталью водорода проводили анодным растворением, что позволило установить послойную концентрацию водорода в приповерхностных слоях образца при их растворении и концентрационные профили водорода в стали [11]. Данные для стали Ст3, корродировавшей в присутствии ОС $5 \text{ мМоль} \cdot \text{л}^{-1}$, представлены на рис. 3.

Максимальное количество абсорбированного сталью водорода за 168 ч экспозиции в H_2S -содержащей среде оказывается сосредоточенным на относительно тонком поверхностном слое глубиной не более 60 мкм, что связано с наклепом этого слоя стали, в котором идет образование коллекторов, заполненных молекулярным водородом под большим давлением, что приводит к уменьшению в этих слоях стали диффузии водорода в глубь металла. Количество водорода относится к средней толщине каждого снятого слоя металла, которая составляла в нашем случае 10 мкм. Водородосодержание стали возрастает существенно на глубине 10...40 мкм от входной поверхности. Толщина всего снятого за 6 приемов слоя в эксперименте составляла 60 мкм. Продвижение на глубину более 60 мкм нецелесообразно, поскольку содержание водорода оказывается близким к металлургическому уровню [12; 13].

Уже весьма малые концентрации ОС вызывают резкое уменьшение содержания водорода в приповерхностных слоях стали. Все ОС при концентрации 1, 2 и 5 $\text{мМоль} \cdot \text{л}^{-1}$ существенно понижают наводороживание стали по сравнению с контрольной серией. Дальнейшее увеличение их содержания в коррозионной среде

вызывает более медленное уменьшение водородосодержания. ОС1 проявило наибольшее ингибирующее наводороживание стали действие.

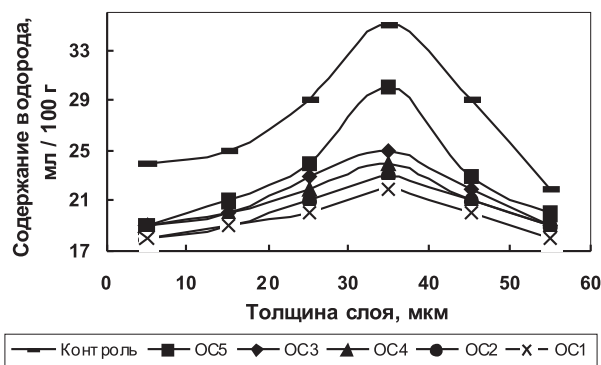


Рис. 3. Концентрационные профили водорода в стали Ст3 после коррозии 168 ч в среде Постгейта "Б" в присутствии СРБ и производных гидрохинона в концентрации 5 мМоль·л⁻¹

Все исследуемые ОС уменьшают скорость коррозии (рис. 4), причем тем больше, чем выше их концентрация. Скорость коррозии стали Ст3 в среде, инокулированной СРБ, достигает 1,22 г·м⁻²·сут⁻¹. Наиболее эффективные ОС снижают при С= 1 мМоль·л⁻¹ скорость коррозии до 0,30 г·м⁻²·сут⁻¹, а при С= 5 мМоль·л⁻¹ до 0,19 г·м⁻²·сут⁻¹ — в 6,4 раза.

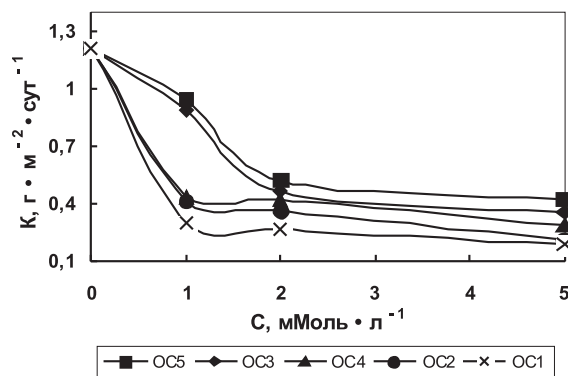


Рис. 4. Скорость СРБ-иницированной коррозии стали Ст3 в функции от концентрации добавленных ОС производных гидрохинона

Таблица 1 содержит экспериментально определенные эффективности ингибирующего коррозию стали Ст3 действия (Z_k), которое определялось гравиметрически по измерениям, выполненным в коррозионной среде с СРБ, а также данные по эффективности ингибирующего наводороживания стали действию (Z_h). Обращает на себя внимание существенно большее торможение коррозионного процесса, чем абсорбции водорода всеми исследованными ОС при всех концентрациях, что, по-видимому, объясняется их лучшей адсорбируемостью на анодах локальных корродирующих элементов при значительной проницаемости таких адслоев для раз-

рядившихся ионов H_3O^+ (это уменьшает затруднения при переходе адатомов Н в приповерхностные слои стали).

Таблица 1

Ингибиторная активность ОС — производных гидрохинона

Защитный эффект С, ммоль·л ⁻¹	Z_k , %			Z_h , %		
	1	2	5	1	2	5
ОС1	75	78	84	53	71	72
ОС2	66	70	83	47	71	72
ОС3	27	62	71	34	37	60
ОС4	63	65	76	47	53	60
ОС5	22	57	65	21	26	60

Биоцидное действие ОС оценивали по коэффициенту снижения числа клеток СРБ — n , % (табл. 2) и по степени подавления СРБ по биогенному сероводороду — S , % (табл. 3) после 7 сут эксперимента по сравнению с контрольной серией. Все ОС снижают численность клеток и подавляют жизнедеятельность СРБ.

Таблица 2

Коэффициент снижения числа клеток СРБ производными гидрохинона

Концентрация, ммоль·л ⁻¹	n , %		
	1	2	5
ОС1	80	81	84
ОС2	70	77	79
ОС3	41	46	48
ОС4	59	62	73
ОС5	23	32	53

Таблица 3

Степень подавления СРБ производными гидрохинона

Концентрация, ммоль·л ⁻¹	S , %		
	1	2	5
ОС1	49	51	57
ОС2	45	45	54
ОС3	29	31	32
ОС4	33	40	41
ОС5	25	25	29

Таким образом, механизм уменьшения коррозии и водородабсорбции сталью в выбранных условиях настоящего исследования может быть связан с тем, что молекулы гидрохинонов, обладающие электронодонорными свойствами, сорбируются на поверхности анодных участков стали, за счет этого происходит эффективное торможение анодного процесса коррозии на границе "сталь / коррозионная среда". Адсорбция гидрохинонов как акцепторов электронов на катодных участках поверхности стали осуществляется в основном через ароматическое кольцо [2–6].

Литература

- [1] Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 376 с.
- [2] Брегман Дж. И. Ингибиторы коррозии: монография. Л.: Химия, 1966. 310 с.
- [3] Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
- [4] Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическое строение и защитное действие ингибиторов. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1978. 184 с.
- [5] Экологические основы защиты от биоповреждений / под ред. В.Б. Ильичева, Б.В. Бочарова, М.В. Горленко. М.: Наука, 1985. 264 с.
- [6] Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
- [7] Beloglazov S.M. Peculiarity of Hydrogen distribution in steel by cathodic charging // *J. Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 356–357. P. 240–243.
- [8] Goliak Y.W., Beloglazov S.M. Study of Corrosive Inhibitive Actions of Organic Biocides in the Aluminium / Aqueous Salt Solution System in the Presence of Bacterial (SRB) Sulphat Reduction // *Microbial Corrosion: Proc. of the 4th Int. EFC Workshop (Portugal, 1999)*. London, 2000. P.193–201.
- [9] Beloglazov S.M., Ermakova I.A. Kosyrikhina I.V. Microbiological Corrosion and Hydrogen Absorption by Ni-Co Alloy Plated Steel Plate in a Bath with Organic Inhibitors. // *Microbial Corrosion: Proc. of the 4th Int. EFC Workshop (Portugal, 1999)*. London, 2000. P. 232–237.
- [10] Родина А.Г. Методы водной микробиологии. М.; Л.: Наука, 1965. 363 с.
- [11] Белоглазов С.М. Об определении водорода в стали методом анодного растворения // *Зав. лаб.* 1961. Т. 27. С. 1468–1469.
- [12] Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 410 с.
- [13] Белоглазов С.М. Электрохимический водород и металлы. Поведение, борьба с охрупчиванием: монография. Калининград: Изд-во КГУ, 2004. 321 с.

Поступила в редакцию 18/I/2011;
в окончательном варианте — 1/IV/2011.

1,4-BENZOQUINONE DERIVATIVES AS INHIBITORS OF CORROSION AND HYDROGEN ABSORPTION OF STEEL AT PRESENCE OF SRB

© 2011 S.A. Teryusheva,⁴ G.S. Beloglazov,⁵ S.M. Beloglazov⁶

The results of study of the derivatives of 1,4-hydroquinone as inhibitors of microbiological corrosion and hydrogen absorption of mild steel in a water-salt media supporting the development of sulphate reducing bacteria (SRB) and close by its composition to the sea water containing biogenic hydrogen sulphide. Content of H₂S, bacterial titre in the corrosive meas well as its pH, E_h and potential of steel φ , were determined together with the quantity of hydrogen absorbed by surface layers of steel. Protective efficiency of the best studied species from corrosion reaches 65...84 %, as for their action against hydrogen absorption by steel specimen — 60...72 %. The decrease of the number of SRB cells due to the action of the derivatives of 1,4-hydroquinone was found to be 48...84 %, while the suppression degree — 29...57 % (at the concentration of 5 mMol/L).

Key words: microbiologic corrosion, hydrogenation, sulphate reducing bacteria, inhibitors, organic compounds, biocides, derivatives of hydroquinone.

Paper received 18/I/2011.

Paper accepted 1/IV/2011.

⁴Teryusheva Svetlana Alexandrovna (sterjusheva@mail.ru), the Dept. of Technology of Materials and Shipbuilding, Baltic State Fishing Fleet Academy, Kaliningrad, 236029, Russian Federation.

⁵Beloglazov Georgiy Sergeevich (drgeorge59s@gmail.com), the Dept. of Physics, University of Dodoma, United Republic of Tanzania, Dodoma, P.O. Box 259.

⁶Beloglazov Sergey Mihailovich (smbeloglazov@mail.ru), the Dept. of Chemistry, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation.