

# ГАЛУЗЕВЕ МАШИНОБУДУВАННЯ

УДК 620.197.3

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.1-1/01>**Пилипенко Т.Н.**Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»**Краснопир Н.Н.**Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»**Ефимова В.Г.**Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»**Качоровская О.П.**Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

## ЗАЩИТНЫЕ И БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ ПИРИДИНИЯ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Вивчено захисні та біоцидні властивості солей піридинію з додатковими функціональними групами при мікробній корозії вуглецевої сталі, викликаній сульфатредуючими бактеріями (СРБ). Виявлено нові інгібітори-біоциди вуглецевої сталі, які проявляють високу антикорозійну дію в середовищі Постгейта «В» за наявності СРБ. Як нові інгібітори-біоциди мікробної корозії вуглецевої сталі, спричиненої СРБ, досліджені солі піридинію, що є ефективними інгібіторами кислотної корозії металів, захисна дія яких здебільшого визначається природою наявних у них замісників і додаткових функціональних груп.

Встановлено, що більшість досліджених сполук ефективно пригнічують мікробну корозію вуглецевої сталі в присутності сульфатредуючих бактерій і виявляють хороші біоцидні властивості. Ступінь захисту при мікробній корозії сталі дослідженими сполуками дорівнює 90,5–96,8%, титр СРБ за їх наявності до кінця проведення випробувань знижується до нуля.

Виявлено найбільш ефективні сполуки: 2-метил-1-1-(адамантоїл)-метилпіридиній бромід, 2-аміно-1-1-(адамантоїл)-метилпіридиній бромід і 2-(1-адамантоїл)аміно-1-1-фенацилметилпіридиній бромід. Захисні та біоцидні властивості досліджених солей піридинію пов'язані з наявністю у них піридинієвого фрагмента, що є основним адсорбційним центром сполук, об'ємних адамантильних замісників, які характеризуються значною покриваючою здатністю та невеликим електронодонорним ефектом.

Висока захисна дія солей піридинію, що є поверхнево-активними речовинами катіонного типу, пов'язана також з ефектом міжмолекулярного синергізму, який спостерігається для катіоноактивних органічних сполук і сірководню – основного продукту метаболізму СРБ. Можливість адсорбції солей піридинію з додатковими функціональними групами в присутності СРБ на поверхні сталі та їх вплив на кінетику частинних реакцій (катодної – відновлення кисню і анодної – іонізації металу) в середовищі Постгейта «В» підтверджується проведеними вольтамперними вимірами.

**Ключові слова:** захисні та біоцидні властивості, солі піридинію з додатковими функціональними групами, мікробна корозія, вуглецева сталь, інгібітори-біоциди.

**Постановка проблеми.** Одними из наиболее опасных видов коррозионных разрушений, которые наблюдаются в природных и производственных условиях, являются процессы,

вызываемые сульфатредуцирующими бактериями (СРБ) [1; 2]. В результате коррозии, инициируемой и катализируемой СРБ, выходит из строя оборудование нефтяной и газовой промышленности,

трубопроводы, бензобаки и другое. Так, в нефтедобывающей промышленности коррозионные разрушения осуществляются за счет жизнедеятельности СРБ, находящихся в продукции нефтяных скважин [2]. Помимо этого, для растворения карбонатов, находящихся в нефтяных пластах, скважины с определенной периодичностью подвергаются кислотной обработке, которая приводит к существенному увеличению притока нефти из карбонатных отложений и может сопровождаться коррозионным разрушением оборудования, что требует применения ингибированных кислот. Для защиты внутренней поверхности металлических конструкций, эксплуатируемых в подземной среде, необходимо использовать соединения, обладающие биоцидными свойствами по отношению к СРБ и способными подавлять микробную коррозию в условиях анаэробноза [3].

**Анализ последних исследований и публикаций.** В условиях протекания анаэробной коррозии, индуцируемой СРБ, в замкнутых подземных сооружениях, где эксплуатируются стальные резервуары, нефтяное оборудование, транспортные трубопроводы и трубы систем теплоснабжения, наиболее часто используют гетероциклические соединения, которые имеют в своем составе атомы кислорода, азота, серы. Это высокомолекулярные спирты и альдегиды, амины и амиды, производные тиомочевины и четвертичные азотсодержащие соединения [2].

В работах [3–6] показано, что эффективными ингибиторами-биоцидами микробной коррозии металлов в присутствии СРБ являются четвертичные соли пиридиновых оснований, при адсорбции которых происходит изменение структуры двойного электрического слоя и торможение протекающих при этом электродных реакций. Однако такие соединения не всегда можно использовать в качестве ингибиторов при кислотной обработке нефтяных скважин, подвергающихся впоследствии коррозии, вызываемой СРБ.

Учитывая высокую эффективность четвертичных солей пиридиновых оснований в растворах, содержащих СРБ, и их хорошие бактерицидные свойства, можно предположить, что соли пиридиния с дополнительными функциональными группами, являющиеся эффективными ингибиторами кислотной коррозии металлов, защитное действие которых в значительной степени определяется природой имеющихся в них заместителей [5], также могут выступать в роли ингибиторов-биоцидов микробной коррозии стали.

**Постановка задания.** Целью работы является исследование в качестве новых ингибиторов-биоцидов микробной коррозии углеродистой стали, инициируемой СРБ, солей пиридиния с дополнительными функциональными группами. Для достижения поставленной цели необходимо решение таких задач:

1) исследовать влияние солей пиридиния, в состав которых входят различные по строению и химическим свойствам заместители, на коррозионную стойкость углеродистой стали и жизнедеятельность СРБ в среде Постгейта «В»;

2) установить взаимосвязь между структурой, электронными характеристиками заместителей исследуемых соединений и их защитными, биоцидными свойствами при коррозии углеродистой стали, вызываемой СРБ.

**Изложение основного материала исследования.** Исследования проводили на пластинчатых образцах стали 3 в герметичных сосудах со стерильной питательной средой Постгейта «В» [6] в присутствии СРБ (штамм Киев-10, титр бактерий  $1 \cdot 10^7$  кл·мл<sup>-1</sup>), в которую вводили соли пиридиния при концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. Продолжительность испытаний в термостатируемом шкафу при 30°C составляла 3 месяца. Методом предельных 10-кратных разведений [2] определяли количество бактериальных клеток, содержащихся в исследуемых растворах до и после проведения испытаний. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 0,5 мВ·с<sup>-1</sup> на стальном электроде в исходной и ингибированной среде Постгейта «В», содержащей СРБ. Для оценки защитных свойств исследуемых соединений массометрическим методом [7] были определены коэффициенты торможения  $\gamma$  и степень защиты от коррозии  $Z$  стали.

Проведенные испытания показали, что введение в среду Постгейта «В», содержащую СРБ, большинства исследуемых соединений эффективно защищает сталь от коррозионных разрушений и практически полностью подавляет жизнедеятельность бактериальных клеток, снижая их титр к концу проведения испытаний до нуля (табл. 1). Заметного изменения внешнего вида стальных образцов в присутствии исследуемых соединений в агрессивной среде не наблюдалось.

Результаты визуального осмотра стальных образцов и растворов, содержащих СРБ, показали, что в неингибированной среде Постгейта «В» на поверхности стали образовалась тонкая черная пленка сульфида железа [3], которая легко удалялась при ее механической обработке, а под

ней находились локальные очаги коррозии в виде отдельных питтингов. В ингибированных средах количество FeS, покрывающее поверхность стали, значительно уменьшилось, образования на ней питтингов практически не наблюдалось.

Согласно [6] наличие в агрессивных средах, содержащих СРБ, большинства солей пиридиния, как и других ранее исследованных соединений, основным адсорбционным центром которых является пиридиниевый фрагмент [5], может приводить к значительному снижению поверхностной концентрации частиц, участвующих в реакции сульфатредукции [3], инициирующей микробную коррозию стали. В результате этого происходит подавление жизнедеятельности бактерий и снижение количества их клеток в растворе.

Наиболее высоким ингибирующим действием в среде, содержащей СРБ, обладают соединения (V), (VII) и (IX), в состав которых входят адамантильные заместители, обладающие значительной кроющей способностью [8]. Так, состояние поверхности образцов в присутствии пиридиний бромидов (V), содержащего во втором положении пиридинового цикла СН<sub>3</sub>-группу, а у атома азота – метилацильную группировку с объемным 1-Ad-заместителем, осталось таким же, как и до проведения испытаний: поверхность гладкая, блестящая, без каких-либо локальных очагов коррозии. Окраска агрессивной среды при этом практически не изменилась. Коэффициенты торможения коррозии стали для соединений с адамантильными заместителями возросли с 10,5 до 30,3–30,8 единиц. Усиление защитных свойств таких соединений в значительной степени обусловлено экранирующим влиянием адамантильной группы и присущим ей небольшим электронодонорным эффектом [8].

Таким образом, при переходе к солям пиридиния, в состав которых, кроме основного адсорбционного центра (пиридиниевый фрагмент), входят дополнительные функциональные группы, содержащие объемные адамантильные заместители, степень защиты от коррозии стали достигала 97%.

Введение в исследуемую среду соединения (X), содержащего в пиридиниевой части молекулы арилтиокарбамидной группы, практически не влияет на количество бактериальных клеток и вызывает стимулирование микробной коррозии стали. Такое поведение пиридиний бромидов с арилтиокарбамидной группой находится в хорошем соответствии с данными работы [3], согласно которым производные тиомочевины, являясь источниками питания бактерий, практически не влияют на рост клеток СРБ и незначительно ингибируют либо даже стимулируют коррозию сталей в агрессивных средах.

Высокое защитное действие исследуемых соединений, являющихся поверхностно-активными веществами (ПАВ) катионного типа [7], связано также с проявлением ими эффекта межмолекулярного синергизма [8], который наблюдается у катионоактивных органических соединений и сероводорода – основного продукта метаболизма СРБ. Известно несколько причин, обуславливающих повышение эффективности таких соединений. Так, согласно представлениям, развиваемым в работе [3], адсорбция на поверхности железа HS<sup>-</sup> и молекулярного сероводорода приводит к изменению заряда его поверхности и облегчению адсорбции катионоактивных ПАВ. Помимо этого, анионы HS<sup>-</sup> и S<sup>2-</sup>, образующиеся при диссоциации сероводорода, за счет эффекта электростатического взаимодействия с органическими катионами могут участвовать

**Защитные и биоцидные свойства солей пиридиния общей формулы при коррозии стали 3 в среде Постгейта «В», содержащей СРБ**

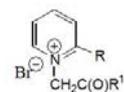


Таблица 1

Соединение	R	R <sup>1</sup>	γ	Z, %	титр СРБ, кл·мл <sup>-1</sup>
(I)	H	Ph	10,5	90,5	0
(II)	CH <sub>3</sub>	Ph	15,0	93,3	0
(III)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	15,5	93,5	0
(IV)	NH <sub>2</sub>	Ph	17,2	94,2	0
(V)	CH <sub>3</sub>	1-Ad	30,8	96,8	0
(VI)	NH <sub>2</sub>	t-Bu	19,8	94,9	0
(VII)	NH <sub>2</sub>	1-Ad	30,3	96,7	0
(VIII)	NHC(O)NHPh	Ph	20,2	95,0	0
(IX)	NHC(O)Ad-1	Ph	30,5	96,7	0
(X)	NHC(S)NHPh	Ph	0,9	стим.	1·10 <sup>6</sup>
Без ингибитора				-	1·10 <sup>7</sup>

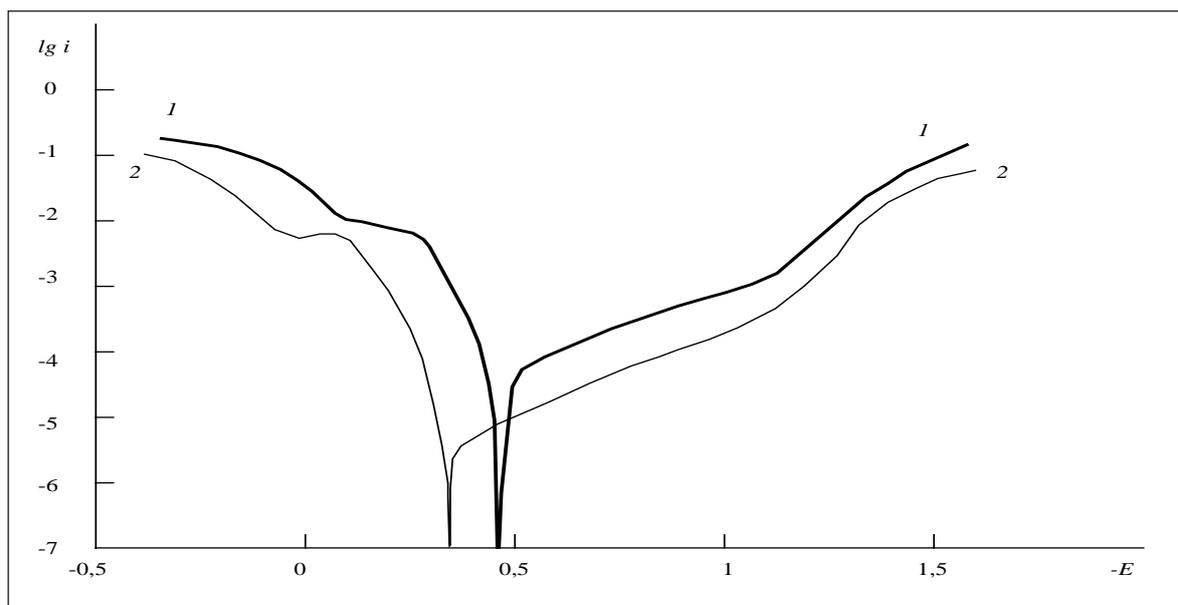


Рис. 1. Анодные и катодные поляризационные кривые, снятые на стали 3 в растворах, содержащих СРБ при 30°C: 1 – Постгейт «В» + СРБ; 2 – Постгейт «В» + СРБ в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> соединения (V).  $i$  – плотность тока (А·см<sup>-2</sup>),  $E$  – потенциал (В; н. в. э)

в формировании адсорбционных слоев и приводит к образованию более плотно упакованных защитных пленок ингибитора.

Возможность адсорбции солей пиридиния в присутствии СРБ на поверхности стали и их влияние на кинетику частных реакций (катодной – восстановления кислорода и анодной – ионизации металла) в среде Постгейта «В» подтверждается проведенными вольтамперными измерениями (рис. 1).

Введение в агрессивную среду, содержащую СРБ, соединения (V) приводит к увеличению поляризации катодной и анодной реакций коррозии стали, а также смещению ее стационарного потенциала в более положительную сторону.

**Выводы.** Установлено, что большинство исследованных солей пиридиния являются хорошими биоцидами, снижая титр сульфатредуци-

рующих бактерий до нуля, и эффективно ингибируют микробную коррозию углеродистой стали, проявляя степень ее защиты равную 90,5–96,8%. Наиболее эффективными из исследованных соединений оказались 2-метил-1-1-(адамантоил)метилпиридиний бромид, 2-амино-1-1-(адамантоил)метилпиридиний бромид и 2-(1-адамантоил)-амино-1-1-фенацилметилпиридиний бромид.

Высокая эффективность солей пиридиния связана с наличием в них пиридиниевого фрагмента, являющегося основным адсорбционным центром соединений, дополнительных функциональных групп с объемными адамантильными заместителями, обладающими значительной кроющей способностью и небольшим электронодонорным эффектом, а также проявлением ими эффекта межмолекулярного синергизма.

#### Список литературы:

1. Hamilton W. Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion. *Ann. Rev. Microbiol.* 1985. № 39. P. 195–217.
2. Андреюк К.І., Козлова І.П., Коптєва Ж.П. та інші. Мікробна корозія підземних споруд. К. : Наукова думка, 2005. 259 с.
3. И.С. Погребова, И.А. Козлова, Л.М. Пуриш и другие. Механизм ингибиторов коррозии стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий. *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* 2001. № 4. С. 57–63.
4. I. Pogrebova, S. Iantsevitch, T. Krasnopir. The effect of organic substances on inhibition processes of corrosion metals with various kinds of a depolarization. *Electrochemistry in molecular and microscopic dimensions.* Dusseldorf, 2002. P. 174.
5. Т.Н. Пилипенко, В.Г. Ефимова. Исследование влияния ингибиторов коррозии металлов на наводороживание и изменение пластичности стали после травления в растворах серной кислоты. *Журнал прикладной химии.* 2012. Т. 85. Вып. 2. С. 240–243.

6. И. Погребова, Л. Пуриш, Т. Краснопир и другие. Ингибиторы коррозии цинка и сталей в солевых хлоридных электролитах, содержащих сульфатредуцирующие бактерии. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2002. № 3. С. 708–713.

7. Р.И. Юрченко, И.С. Погребова, Т.Н. Пилипенко, Е.М. Красько. Антикоррозионные свойства N-фенацилметилпиридиний бромидов. *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 76. Вып. 11. С. 1814–1818.

8. Р.И. Юрченко, И.С. Погребова, Т.Н. Пилипенко, Т.Е. Шубина. N-фенацилметилпиридиний бромиды как ингибиторы кислотной коррозии. *Журнал прикладной химии*. 2004. Т. 77. Вып. 7. С. 1132–1135.

#### **Pylypenko T.M., Krasnopir M.M., Yefimova V.G., Kachorovska O.P. PROTECTIVE AND BIOCIDAL PROPERTIES OF PYRIDINIA SALTS WITH ADDITIONAL FUNCTIONAL GROUPS**

*The protective and biocidal properties of pyridinium salts with additional functional groups during microbial corrosion of carbon steel caused by sulfate-reducing bacteria (SRB) were studied. New carbon steel biocide inhibitors are revealed that exhibit a high anticorrosive effect in Postgate's B medium containing SRB. Pyridinium salts have been considered as new biocide inhibitors of microbial corrosion of carbon steel caused by SRB. These particular salts are effective inhibitors of acid corrosion of metals, the protective effect of which is largely determined by the nature of the substituents present in them and the presence of additional functional groups.*

*It was found that most of the studied compounds effectively inhibit microbial corrosion of carbon steel in the presence of sulfate-reducing bacteria and exhibit good biocidal properties. The degree of protection during microbial corrosion of the steel by the studied compounds is 90,5–96,8%, by the end of the test the titer of SRB in their presence is reduced to zero.*

*The most effective compounds were revealed, among them 2-methyl-1-1-(adamantoyl)methylpyridinium bromide, 2-amino-1-1-(adamantoyl)methylpyridinium bromide and 2-(1-adamantoyl)-amino-1-1-phenacilmethylpyridinium bromide. The protective and biocidal properties of studied pyridinium salts are associated with the presence of a pyridinium fragment in them, which is the main adsorption center of compounds, large adamantyl substituents with significant covering power and a small electron-donating effect.*

*The high protective effect of the pyridinium salts, which are cationic type surfactants, is associated with the intermolecular synergy effect manifested by them. This effect is inherent to cationic organic compounds and hydrogen sulfide, which is the main metabolic product of SRB. The possibility of adsorption of pyridinium salts with additional functional groups in the presence of SRB on the steel surface and their influence on the kinetics of particular reactions (cathodic – oxygen reduction and anodic – metal ionization) in Postgate's B medium is confirmed by current-voltage measurements.*

**Key words:** protective and biocidal properties, pyridinium salts with additional functional groups, microbial corrosion, carbon steel, biocide inhibitors.