

УДК 620.193

ИНГИБИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИХ БАКТЕРИЙ

© Л.Е. Цыганкова, М.Н. Есина, Д.О. Чугунов

Ключевые слова: ингибитор; диффузия; водород; мембрана; бактерицид; сульфатредуцирующие бактерии. Изучена бактерицидная способность ингибиторов серии «АМДОР» и их влияние на поток диффузии водорода через стальную мембрану в питательной среде Постгейта «Б» в присутствии сульфатредуцирующих бактерий.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфатредуцирующие бактерии – анаэробные микроорганизмы, которые получают энергию для роста за счет реакции восстановления сульфат-ионов до сульфид-ионов, используя в качестве доноров электронов органические вещества: лактат, формиат, холин, спирты, аминокислоты, углеводы и углеводороды нефти.

Развитие и жизненная активность микроорганизмов проходят через несколько фаз роста (рис. 1) [1]:

- 1) период замедленного роста (лаг-фаза) сразу после внесения культуры в среду;
- 2) экспоненциальная фаза, для которой характерна постоянная скорость увеличения числа клеток;
- 3) стационарная фаза роста с постоянным числом организмов в культуре;
- 4) фаза отмирания, когда число жизнеспособных организмов уменьшается.

Сульфатредуцирующие бактерии в минерализованных средах находятся в двух формах [2]. В неблагоприятных для жизни условиях (высокая минерализация среды, присутствие кислорода и т. д.) СРБ неактивны и находятся в планктонной форме. При снижении минерализации они закрепляются на поверхности железа,

окружают себя полисахаридной пленкой, образуя «бугорок», который со временем покрывается осадками продуктов коррозии. СРБ начинают активно размножаться под пленкой, выделяя сероводород и, таким образом, повышая его концентрацию в пластовых водах. Под пленкой «бугорка» концентрация сероводорода на порядок превышает его концентрацию в окружающей биосреде. Это вызывает интенсивную коррозию стали. Металл под бугорком наводороживается и становится хрупким.

Известно, что органические соединения, содержащие атомы азота, кислорода, серы, обладают бактерицидными свойствами, обусловленными способностью молекул этих веществ проникать через клеточные стенки внутрь микробной клетки, подавляя жизнедеятельность СРБ [3].

Целью данной работы является исследование подавления диффузии водорода через стальную мембрану некоторыми ингибиторами сероводородной коррозии стали в питательной среде Постгейта, наиболее благоприятной для развития СРБ и содержащей сульфатредуцирующие бактерии рода *Desulfomicrobium* штамма 1105^T, изолированных из нефтяного резервуара [4] и полученных в Институте им. С.Н. Виноградского РАН.

В качестве ингибиторов коррозии исследованы: АМДОР ИК-7, представляющий собой 10 %-ный раствор высших аминов C₁₀–C₁₆ в смеси апротонных растворителей, и АМДОР ИК-10 – смесь имидазолинов и амидоаминов, полученных при взаимодействии ПЭПА и олеиновой кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в питательной среде Постгейта «Б», содержащей, г/л: NH₄Cl – 1,0; K₂HPO₄ – 0,5; MgSO₄ · 7H₂O – 2,0; CaSO₄ – 1; лактат Ca – 2,6; Na₂S – 0,2; FeSO₄ (5 %-ный раствор в 1 %-ный HCl) – 0,5; Na₂CO₃ – 2.

Среду стерилизовали при 121 °C (τ_c = 45 мин.), затем охлаждали до 35 °C, инокулировали чистой культурой из расчета 10⁶ живых клеток на 1 мл раствора и помещали в воздушный термостат специальной конструкции (32 °C), где выдерживали 168 ч до завершения жизненного цикла микроорганизмов [5]. Параллельно проводили эксперимент, в котором одновременно с

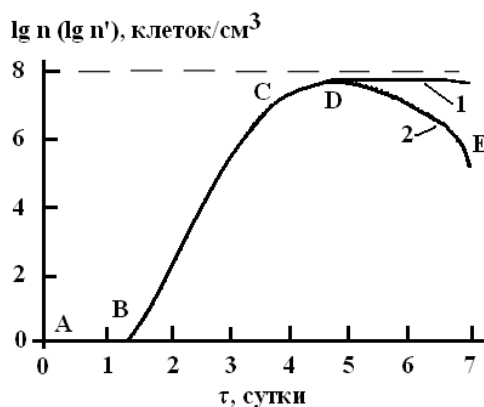


Рис. 1. Схема развития СРБ во времени. Величины: n (1) и n' (2) – соответственно, общее число и число жизнеспособных клеток. АВ – лаг-фаза (инкубационный период), ВС – экспоненциальная фаза, CD – стационарная фаза, DE – фаза отмирания клеток

введением исходного количества чистой культуры в раствор вводили добавки 25 и 100 мг/л исследуемых ингибиторов. Соответственно, через сутки, 3 и 7 суток определяли количество биогенного сероводорода (иодометрическое титрование) как в среде без ингибиторов, так и в их присутствии. Такие же растворы использованы для определения диффузии водорода через стальную мембрану.

Поток твердофазной диффузии водорода через мембрану оценивали по методике [6], использованной нами ранее [7], и пересчитывали на электрические единицы i_H . Эксперименты проведены в ячейке типа ячейки Деванатхана [8] (рис. 2) с вертикальной стальной (Ст3) мембраной толщиной 300 мкм при потенциале коррозии $E_{кор}$ ее входной стороны.

Для количественной оценки изменения величины i_H под влиянием продолжительности развития микроорганизмов и действия ингибиторов использован коэффициент твердофазной диффузии γ_H , представляющий собой отношение $i_{0,H}/i_H$, где $i_{0,H}$ и i_H – соответственно, потоки диффузии водорода в неингибированном и ингибированном растворах. Величина $\gamma_H > 1$ соответствует торможению проникновения водорода в металл, $\gamma_H < 1$ – стимулирование процесса, $\gamma_H = 0$ – эффект отсутствует.

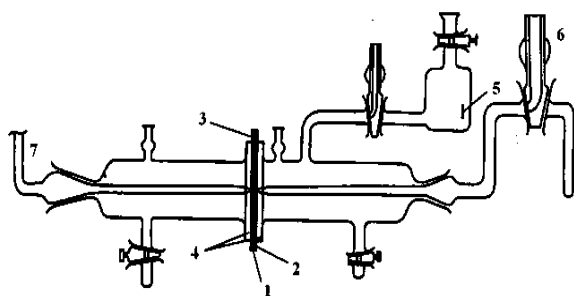


Рис. 2. Схема ячейки для изучения диффузии водорода через мембрану: 1 – мембрана; 2 – контакт со стороны входной (поляризационной) и 3 – выходной стороны мембраны; 4 – шайбы (фторопласт); 5 – вспомогательный электрод (Pt); 6 – электролитический ключ и его фрагмент (7) к электроду сравнения для измерения потенциалов, соответственно, входной и выходной стороны мембраны

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые ингибиторы снижают численность сульфатредуцирующих бактерий и подавляют их жизненную активность, как это показано в [9].

В табл. 1 приведены данные по влиянию исследуемых ингибиторов на продуцирование бактериями сероводорода в разные периоды их цикла развития. В первые сутки цикла ингибитор АМДОР-ИК-7 в концентрации 25 мг/л незначительно снижает концентрацию H_2S по сравнению с неингибированным раствором, второй ингибитор более эффективен в этих условиях, снижая продуцирование сероводорода почти в 2 раза. Увеличение концентрации ингибиторов в 4 раза приводит к снижению $C(H_2S)$ первым ингибитором в 3 раза, вторым – в 6 раз. Значительно эффективнее подавляется продуцирование сероводорода исследуемыми ингибиторами на 3-и сутки цикла развития бактерий, соответствующие экспоненциальной фазе их роста. Причем при концентрации 25 мг/л первый ингибитор оказывается эффективнее второго. И лишь при концентрации 100 мг/л АМДОР-ИК-10 превосходит по эффективности АМДОР-ИК-7. На 7-е сутки развития бактерий эффективность влияния ингибиторов на продуцирование бактериями сероводорода снижается по сравнению с влиянием в экспоненциальной фазе их развития.

Таблица 1

Концентрации сероводорода (мг/л) в среде Постгейта «Б», инокулированной СРБ, в присутствии ингибиторов АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10

Время	Концентрация ингибитора, мг/л	АМДОР-ИК-7	АМДОР-ИК-10
1 сутки	–	60	60
	25	50	35
	100	20	10
3 суток	–	290	290
	25	80	145
	100	45	35
7 суток	–	300	300
	25	195	190
	100	70	50

Таблица 2

Токи диффузии водорода и коэффициенты торможения диффузии в среде Постгейта «Б», инокулированной СРБ, в присутствии ингибиторов АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10

Время	Концентрация ингибитора, мг/л	АМДОР-ИК-7		АМДОР-ИК-10	
		i_{H_2} , А/м ²	γ	i_{H_2} , А/м ²	γ
1 сутки	–	0,54	–	0,54	–
	25	0,52	1,04	0,49	1,10
	100	0,48	1,13	0,40	1,35
3 суток	–	0,58	–	0,58	–
	25	0,46	1,26	0,46	1,26
	100	0,38	1,53	0,29	2,00
7 суток	–	0,57	–	0,57	–
	25	0,35	1,63	0,52	1,10
	100	0,17	3,35	0,2	2,85

Влияние ингибиторов на подавление твердофазной диффузии водорода через стальную мембрану в разные периоды цикла развития бактерий показано в табл. 2. Ингибитор АМДОР-ИК-7 увеличивает торможение процесса с ростом его концентрации во всех фазах развития бактерий и, кроме того, величина коэффициента γ растет в направлении:

лаг-фаза $\rightarrow$ экспоненциальная фаза $\rightarrow$ фаза отмирания.

Для ингибитора АМДОР-ИК-10 рост γ в указанном направлении сохраняется лишь при концентрации 100 мт/л, при концентрации же 25 мг/л величина γ одинакова в первые и 7-е сутки развития бактерий. Этот ингибитор эффективнее замедляет диффузию водорода, чем АМДОР-ИК-7 в первые сутки развития СРБ, на 3-и сутки их эффективность сближается, а на 7-е сутки эффективнее оказывается АМДОР-ИК-7.

Таким образом, исследуемые ингибиторы затормаживают твердофазную диффузию водорода через мембрану в присутствии СРБ в питательной среде Постгейта, благоприятной для развития бактерий. Можно полагать, что в менее благоприятных для их развития условиях эффективность ингибиторов будет выше.

ВЫВОДЫ

1. Изученные ингибиторы являются эффективными бактерицидами, существенно подавляющими жизненную активность сульфатредуцирующих бактерий.

2. Ингибиторы серии «АМДОР» существенно снижают поток диффузии в металл атомарного электролитического водорода в присутствии СРБ в условиях благоприятной для развития бактерий среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роуз Э. Химическая микробиология. М.: Мир, 1971. 175 с.

2. Гоник А.А. Комплексная защита от коррозии нефтяных резервуаров по зонам агрессивного воздействия сероводородсодержащей среды // Практика противокоррозионной защиты. 2001. № 2 (20). С. 48-57.
3. Белоглазов С.М., Мямин А.А. Коррозия сталей в водно-солевых средах, содержащих сульфатредуцирующие бактерии // Практика противокоррозионной защиты. 1999. № 2 (12). С. 38-43.
4. Rozanova E.P., Nazina T.N., Galushko A.S. Isolation of a new genus of sulfate-reducing bacteria and description of a new species of this genus, *Desulfomicrobium apsheronum* gen. nov., sp. nov // Microbiology (English translation). 1988. V. 57. P. 514-520.
5. Postgate J.R. The sulphate reducing bacteria. 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1984. P. 1208.
6. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Методика определения водорода, диффундирующего через мембрану // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441-444.
7. Vigdorovich M.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Hydrogen diffusion through the steel membrane in conditions of its anodic polarization // J. Electroanal. Chem. 2006. V. 596. № 1-2. P. 1-6.
8. Devanathan M.A.V., Stachurski Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium // Proc. Roy. Soc. 1962. V. 270A. № 1340. P. 90-102.
9. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Shel N.V., Dubinskaya E.V. Peculiarities of protective efficiency of nitrogen containing inhibitors of steel corrosion // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2013. V. 2. № 4. P. 304-310.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Нанохимия и экология» в Тамбовском государственном университете им. Г.Р. Державина.

Поступила в редакцию 15 ноября 2013 г.

Tsygankova L.Y., Esina M.N., Chugunov D.O. INHIBITION OF HYDROGEN DIFFUSION THROUGH STEEL MEMBRANE IN PRESENCE OF SULFATE-REDUCING BACTERIA

Bactericidal ability of "AMDOR" series inhibitors and their effect with respect to hydrogen diffusion flux through the steel membrane is studied in the nutrient of Postgate "B" environment in the presence of sulfate-reducing bacteria.

Key words: inhibitor; diffusion; hydrogen; membrane; bactericide; sulfate-reducing bacteria.

Цыганкова Людмила Евгеньевна, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической и неорганической химии, научный руководитель института естествознания, e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova Lyudmila Yevgenyevna, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor of Analytical and Inorganic Chemistry Department, Scientific Head of Natural Science Institute, e-mail: vits21@mail.ru

Есина Марина Николаевна, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, аспирант, кафедра аналитической и неорганической химии, e-mail: esinamarisha@rambler.ru

Esina Marina Nikolaevna, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Postgraduate Student of Analytical and Inorganic Chemistry Department, e-mail: esinamarisha@rambler.ru

Чугунов Дмитрий Олегович, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, студент специальности «Химия» института естествознания, e-mail: vits21@mail.ru

Chugunov Dmitriy Olegovich, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Student of "Chemistry" Specialty of Natural Science Institute, e-mail: vits21@mail.ru