

Сикачина Андрей Анатольевич, Белоглазов Сергей Михайлович

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АМИНОПОЛИКАРБОНАТОВ И АМИНОПОЛИФОСФОНАТОВ КАК БИОЦИДОВ И ИНГИБИТОРОВ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ, ПОРОЖДАЕМОЙ DESULFOVIBRIO DESULFURICANS

Проведено исследование скорости коррозии и наводороживания модельного образца стали марки Ст3 в среде микробиологической коррозии с участием накопительной культуры сульфатредуцирующих бактерий. Сопутствующие вычисления, такие как бактериальный титр СВБ, рН, окислительно-восстановительные потенциалы образца и коррозионной среды, проводились ежедневно 7-дневными циклами. Видоизменения этих величин замерялись раз в сутки, и рассматривалась их зависимость от времени экспозиции.

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2014/4/39.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2014. № 4 (83). С. 145-152. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2014/4/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

Список литературы

1. **Метеорологический ежемесячник**. Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 1990. Вып. 10. Ч. 2. 92 с.
2. **Нестеров Е. С.** О Восточно-Атлантическом колебании циркуляции атмосферы // Метеорология и гидрология. 2009. № 12. С. 32-40.
3. **Полонский А. Б.** Роль океана в изменениях климата. Киев: Наукова Думка, 2008. 184 с.
4. **Полонский А. Б., Башарин Д. В., Воскресенская Е. Н., Ворли С.** Североатлантическое колебание: описание, механизмы и влияние на климат Евразии // Морской гидрофизический журнал. 2004. № 2. С. 42-57.
5. **Полонский А. Б., Кибальчич И. А.** Влияние Северноморско-Каспийского колебания на аномалии приземной температуры над территорией Украины и Чёрного моря в холодный период // Научные ведомости БелГУ. Естественные науки. 2013. № 24 (167). С. 150-156.
6. **Справочник по климату СССР**. Л.: Гидрометеиздат, 1971. Вып. 10. Ч. 1. 959 с.
7. **Школьный Е. П., Лоева И. Д., Гончарова Л. Д.** Обработка и анализ гидрометеорологической информации. Одесса, 2000. 600 с.
8. **Barnston A. G., Livezey R. E.** Classification, Seasonality and Persistence of Low-Frequency Atmospheric Circulation Patterns // Monthly Weather Review. 1987. Vol. 115. № 6. P. 1083-1126.
9. **Climate Prediction Center** [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cpc.ncep.noaa.gov/data/teledoc/telecontents.shtml> (дата обращения: 23.02.2014).
10. **Earth System Research Laboratory** [Электронный ресурс]. URL: <http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/gridded/data.ncep.reanalysis.html> (дата обращения: 23.02.2014).

NORTH ATLANTIC PROCESSES INFLUENCE ON CLIMATIC INDEXES IN UKRAINE AND NORTH EUROPE

Reshetchenko Svetlana Ivanovna, Ph. D. in Geography
V. N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine
Swet_res@mail.ru

Kibal'chich Igor' Aleksandrovich
Odessa State Environmental University, Ukraine
tornado.f5@mail.ru

The article discusses the main climatic signals influence in the system “ocean – atmosphere” in the Atlantic-European sector on the anomalies of surface temperature in Ukraine and the Azov – Black Sea region in winter season. The authors determine the correlative connection between the climatic fields of air temperature, atmospheric precipitation and atmospheric pressure within the territory of the forest-steppe and steppe of left-bank Ukraine in the second half of the last century.

Key words and phrases: air temperature; atmospheric precipitation; system “ocean – atmosphere”; climate indexes; centres of atmosphere action; fluctuations; correlation.

УДК 620.193

Химические науки

Проведено исследование скорости коррозии и наводороживания модельного образца стали марки Ст3 в среде микробиологической коррозии с участием накопительной культуры сульфатредуцирующих бактерий. Сопутствующие вычисления, такие как бактериальный титр СВБ, рН, окислительно-восстановительные потенциалы образца и коррозионной среды, проводились ежедневно 7-дневными циклами. Видоизменения этих величин замерялись раз в сутки, и рассматривалась их зависимость от времени экспозиции.

Ключевые слова и фразы: фосфонаты; комплексоны; сульфатвосстанавливающие бактерии; камера Горяева-Тома; рН; водородное охрупчивание; наводороживание; адсорбция; потенциал образца; потенциал среды; сталь Ст3.

Сикачина Андрей Анатольевич

Белоглазов Сергей Михайлович

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, г. Калининград
sikachina@list.ru; smbeloglazov@list.ru

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АМИНОПОЛИКАРБОНАТОВ И АМИНОПОЛИФОСФОНАТОВ
КАК БИОЦИДОВ И ИНГИБИТОРОВ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ,
ПОРОЖДАЕМОЙ *DESULFOVIBRIO DESULFURICANS*[©]**

Введение

В технологических процессах часто используются среды (почвы, природные воды) с бактериальной сульфатредукцией. Они являются чрезвычайно агрессивными за счет накопления биогенного сероводорода

(H_2S) – продукта функционирования сульфатредуцирующих бактерий (СВБ). Процесс осуществляется микробным сообществом, в частности, СВБ, которые способны прикрепляться к поверхности металла.

По степени агрессивного воздействия на процесс коррозии и разнообразию форм проявления сероводород является наиболее сильным из всех известных стимуляторов коррозии железа и его сплавов, особенно в кислых растворах, где оксиды и сульфиды железа растворимы. Сероводород способствует улучшению его избирательного смачивания водной фазой среды, что очень усиливает его коррозию.

Считается, что около 80% коррозионных разрушений нефтепромышленного оборудования и свыше 50% повреждений металлоконструкций происходят при участии микроорганизмов.

Эффективность ингибиторов определяется многими факторами: химической природой и строением самих ингибиторов, природой корродирующего сплава, составом коррозионной среды, характером ее движения, температурой и т.д. В зависимости от этих факторов меняется и природа частной реакции, в ходе которой ассимилируются электроны (катодная реакция) и ограничения (кинетические или транспортные) и ряд других параметров коррозионного процесса.

Методика проведения исследования

В приведенной работе использовалась культура СВБ, полученная путем 4-недельного выделения с 4-дневным циклом пересева на элективной стерильной среде Постгейта «Б», что, согласно [8], порождает чистую накопительную культуру СВБ. Такая среда готовится и используется с осадком, т.к. первоначальное развитие бактерий происходит именно в осадке.

Исходные пробы были отобраны в г. Калининграде из ручья «Парковый».

Экспонирование СВБ проводилось в изолированной системе – в герметично закупоренных без пузырей пробирках объемом 0,09 л в течение 7-ми суток при постоянной температуре 310 К; многочисленные работы, например, [1; 2; 8], показывают, что за это время происходит полное завершение жизненного периода популяции СВБ.

В качестве объектов исследования использовались образцы из стали марки Ст3, широко применяемые в конструкциях, функционирующих в условиях жизнедеятельности СВБ. Каждый модельный образец имел параметры $50 \times 17 \times 1$ мм, обезжиренную венской известью, а затем ацетоном визуальную однородную поверхность, был стерилизован облучением кварцевой лампой. Каждый такой образец завешивался на полимерной монопиле в пространстве пробирки, заполненной питательной средой, которая была также стерилизована и обескислорожена путем кипячения в течение 1,5 ч.

После этого проводилась инокуляция охлажденной среды 2 мл вышеуказанной накопительной культуры.

Проводились измерения спустя 48 ч от момента инокуляции. Это время тратилось на инкубацию клеток и их акклиматизацию. Измерения строились следующим образом: проводился контроль (без привнесения в систему добавок), где измеряли бактериальный титр N , концентрацию сероводорода $c(H_2S)$, активную кислотность pH , электронный потенциал среды E_h и образца стали $\varphi_{ст}$, концентрационный профиль водородораспределения в модельном образце стали, скорость коррозии такого образца. После чего в систему привносились добавки в концентрации 1, 2, 10 ммоль/л.

В качестве добавок, предположительно проявляющих бактерицидные и ингибирующие (ИНГ) свойства, применялись органические соединения (ОС) класса комплексонов (азот- и азотфосфорорганических соединений), применяемых в промышленности под торговой маркой *Cublen* как ингибиторы коррозии, накипеобразования, смягчающие компоненты косметических и моющих средств. Наличие в структуре этих молекул гетероатомов и карбоксильных групп позволило предположить их антикоррозионную активность (как пример, рассматриваются следующие):

EDTMP, или этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота;

EDTA, или этилендиаминтетрауксусная кислота;

NTA, или нитрилотриуксусная кислота;

ATMP, или аминотриметиленфосфоновая кислота.

В данной работе будет показано их действие в свете микробиологической коррозии с СВБ.

N напрямую высчитывалось под микроскопом марки «ПОЛАМ С-111» увеличения 10×40 , оснащенным фазово-контрастным устройством, в двухсетчатой счетной камере Горяева-Тома.

$c(H_2S)$ определяли методом обратного иодометрического титрования. При выполнении эксперимента соблюдались все способы сохранения сероводорода: минимальное время взятия пробы, плотно закрытые пробки, перед отбором пробы стерильной пипеткой – перемешивание встряхиванием.

Измерения водородного показателя со стеклянным индикаторным электродом и редокс-потенциала среды с платиновым электродом проводили на универсальном иономере И-130, используя хлорсеребряный электрод сравнения.

Электродный потенциал стальных пластинчатых образцов определяли с помощью универсального цифрового прибора Щ-4313 и хлорсеребряного электрода сравнения, выражая в нормальной водородной шкале.

После шести суток экспозиции образцы из хромоникелевой стали извлекали из коррозионной среды, аккуратно, чтобы не сбить основную массу металла, очищали от продуктов коррозии и взвешивали. Скорость коррозии определяли гравиметрическим способом.

Объем абсорбированного стальными образцами водорода определяли сразу же после определения скорости коррозии. На первом этапе проводили анодное послойное растворение образца. Далее атомарный водород

давал убыль концентрации растворенного кислорода, которую определяли реакцией на лейкосафранин Т, используя фотоэлектроколориметр.

Результаты и их обсуждение

Динамика изменения бактериального титра N – т следующая (клеток на мл среды):

Табл. 1. Иллюстрация изменения бактериального титра с течением времени

Аббревиатура ОС	Сутки	Контроль	1 ммоль/л	2 ммоль/л	10 ммоль/л
АТМР	2		8200000	8200000	8200000
	3		13400000	11800000	9500000
	4		19200000	16500000	10400000
	5		17600000	14300000	8800000
	6		13900000	12700000	7900000
	7		10000000	9000000	6400000
	EDTMP	2	8200000	8200000	8200000
3		15700000	14200000	13000000	11200000
4		21300000	20000000	17900000	12200000
5		19100000	18400000	15600000	10500000
6		16200000	14700000	14000000	9800000
7		11800000	10700000	10200000	8000000
EDTA		2		8200000	8200000
	3		12500000	11000000	8700000
	4		18200000	15300000	9400000
	5		16600000	13300000	7800000
	6		12600000	11500000	6100000
	7		9400000	8300000	5700000
	NTA	2		8200000	8200000
3			10300000	10000000	8200000
4			13300000	12400000	8500000
5			12600000	10400000	5000000
6			11000000	9000000	4700000
7			8000000	6100000	4000000

Здесь прослеживается закономерность, обычная для подобных систем: максимум численности приобретает на 4-е сутки, после чего идет снижение бактериального титра. Наиболее слабое биоцидное действие проявляет EDTMP, наиболее сильное – NTA, хотя в целом оно невелико при иллюстрированной концентрации, что видно из сравнения работ [1; 2; 5; 8]. Этого следовало ожидать, уже исходя из сферы их применения.

Очевидно, что ОС данного класса являются бактерицидами среднего порядка. Только при высоких концентрациях бактерицидное действие относительно существенно и начинает влиять, наряду с ингибирующим действием, на картину коррозионного процесса. Как явствует из приведенного материала [6], все комплексоны характеризуются быстрым обменом в организме, отсутствием сродства с тканями и кумуляции в них. Благодаря высокому электрическому заряду как самих кислот, так и их хелатов, они нерастворимы в липоидах и не способны проникать сквозь клеточную мембрану (также оказывает влияние гидратная оболочка, группирующаяся вокруг зарядовых центров, увеличивая объем молекулы). В настоящее время трудно сказать, что произойдет с клеткой, в которую проникнет комплексон; скорее всего, это зависит от дозы [Там же]. Способность комплексонов связывать катионы поливалентных металлов и выводить их из организма вызывает побочное действие, которое при высоких дозировках ведет к серьезным клиническим симптомам, функциональным и морфологическим изменениям в тканях, к гибели. Выделяют острые (падение уровня Ca^{2+} в крови и ряд ранних клинических симптомов) и отсроченные (постепенно развивающиеся морфофункциональные изменения в тканях) реакции организма на введение комплексонов. Большинство исследователей считают причиной токсического воздействия комплексонов именно их влияние на минеральный обмен, поскольку в активном центре многих ферментов содержатся облигатные металлы, которые и определяют функции этих белковых макромолекул. Различаются три типа воздействия комплексона на организм: 1) собственная токсичность лиганда, присущая, например, определенному кольцу или химической группировке независимо от реакции хелатирования; 2) токсичность, обусловленная хелатированием биологически важных катионов, и 3) косвенная токсичность.

По данным [4; 7], выявляют неожиданно высокую токсичность Fe (II) и Fe (III) EDTA, которые всегда присутствуют в среде Постгейта «Б».

Очевидно, что бактерицидное действие находится в линейной зависимости от ЛД₅₀, поскольку бактерицидное действие анионов комплексонов растет с увеличением жирорастворимости (молекула легче вступает во внешнюю – жировую – фазу).

Биогенный сероводород ускоряет коррозию, действуя как катализатор [4; 5], адсорбируясь в виде ионов HS^- на поверхности, что прямым образом обуславливает значение pH (вследствие кислотной диссоциации), E_p (восстановительные свойства сероводорода и ионов Fe^{2+} , выделяемых в процессе коррозии), $\varphi_{ст}$ (вследствие адсорбции HS^- и ингибитора коррозии на поверхности металла Fe(HSH) или Fe(HSИНГ)). Порождается

он сульфатным дыханием клеток, которое описывается как $8[H]+SO_4^{2-} \rightarrow H_2S+H_2O+OH^-$. Вид зависимости $c(H_2S) - \tau$ сходен с таковой по бактериальному титру как по относительному расположению, так и по положению максимума (приведено в мг/л):

Табл. 2. Иллюстрация динамики сероводорода с течением времени

Аббревиатура ОС	Сутки	Контроль	1 ммоль/л	2 ммоль/л	10 ммоль/л
АТМР	2		180	180	180
	3		221	206	195
	4		291	273	225
	5		267	252	185
	6		258	228	183
	7		230	217	179
	EDTMP		2	180	180
3		304	243	223	
4		355	297	248	
5		329	287	227	
6		311	282	225	
7		287	243	212	
EDTA		2		180	180
	3	190		190	190
	4	266		238	185
	5	264		228	170
	6	238		220	170
	7	213		200	170
	NTA	2			180
3		193	200		190
4		252	212		185
5		232	202		157
6		213	192		151
7		194	175		144

Кислотность коррозионной среды, инокулированной накопительной культурой СВБ, выраженная зависимостью $pH - \tau$, показана ниже (в ед. pH):

Табл. 3. Иллюстрация изменения активной кислотности pH среды с течением времени

Аббревиатура ОС	Сутки	Контроль	1 ммоль/л	2 ммоль/л	10 ммоль/л
АТМР	2		7,8	7,8	7,8
	3		7,4	6,5	7,5
	4		7,2	6,8	7,6
	5		7,3	7,0	7,7
	6		7,5	7,2	7,9
	7		7,6	7,3	8,0
	EDTMP		2	7,8	7,8
3		6,9	6,2	7,3	
4		7,1	6,5	7,5	
5		7,3	6,8	7,7	
6		7,6	7,0	7,9	
7		8,1	7,2	8,0	
EDTA		2		7,8	7,8
	3	6,2		6,1	6,0
	4	6,1		6,1	6,0
	5	6,4		6,3	6,3
	6	6,6		6,5	6,6
	7	6,7		6,6	6,6
	NTA	2			7,8
3		5,7	6,0		5,8
4		5,7	5,8		5,8
5		5,8	5,9		5,9
6		5,9	5,9		6,0
7		6,1	6,0		6,0

Изменение кислотности обусловлено рядом причин: накоплением биогенного сероводорода, собственным pH ингибиторов. В результате присущей комплексонам реакции хелатирования выделяются ионы водорода, что закисляет среду. В случаях с присутствием ингибиторов видно, что активная кислотность снижается по сравнению с контролем вследствие подавления ими жизненных процессов в клетках бактерий. Токсичность сероводорода возрастает при уменьшении защелачивания среды клетками СВБ вблизи катода,

где происходит разряд ионов гидроксония локальных коррозионных элементов на поверхности металла. Кроме того, фигурирующие в работе ОС обладают высокой кислотностью, в них стабилизирован явный анионный центр, что позволяет предполагать возможность усиления кислотности коррозионной среды, и происходит торможение развития клеток на анодных участках поверхности металла. В контрольной серии имеется минимум на 3-и сутки, а также в ситуациях с концентрациями 2, 5, 10 ммоль/л. Это объясняется тем, что в концентрации 1 ммоль добавки проявляют несущественные бактерицидные свойства. Но при переходе от концентрации к концентрации выявляются как рост кривых, так и их падение. Это уже является иллюстрацией изменения скорости коррозии: чем она выше, тем в более щелочную область сдвигаются кривые, поскольку увеличивается концентрация Fe^{2+} , когда по анодной реакции $Fe^0 - 2e = Fe^{2+}$ образуется много окисленной формы пропорционально образованию FeS. Когда Fe^{2+} много, он гасит скорость анодного процесса при понижении N, что поднимает pH от 7,0...7,2 до 7,8...8,0. Это довольно точно отражается при 1...5 ммоль/л, далее на значение pH может накладываться собственная активная кислотность ингибиторов, которая у 1%-ных растворов распределяется в очень широких пределах (2...12). Ингибиторы с сильно выраженной кислотностью своих растворов сильнее тормозят развитие СВБ на поверхностных анодах металла. Катодная депольяризация уменьшается при снижении N, и H_3O^+ застаивается возле катодных участков, при этом pH уменьшается.

E_h -потенциал показывает степень окисленности среды: чем он отрицательнее, тем более восстановительны свойства такой среды. Редокс-потенциал коррозионной среды, инокулированной накопительной культурой СВБ, выраженный зависимостью $E_h - \tau$, показан ниже (в мВ):

Табл. 4. Иллюстрация изменения электродного потенциала коррозионной среды с течением времени

Аббревиатура ОС	Сутки	Контроль	1 ммоль/л	2 ммоль/л	10 ммоль/л
АТМР	2		-300	-300	-300
	3		-255	-220	-280
	4		-260	-231	-283
	5		-263	-242	-288
	6		-268	-250	-290
	7		-269	-253	-294
	EDTMP		2	-300	-300
3		-244	-200	-271	
4		-252	-212	-282	
5		-268	-228	-295	
6		-280	-238	-303	
7		-297	-243	-303	
EDTA		2		-300	-300
	3	-195		-197	-174
	4	-200		-209	-177
	5	-207		-220	-200
	6	-221		-223	-217
	7	-225		-229	-220
	NTA	2			-300
3		-164	-180		-176
4		-164	-180		-178
5		-170	-181		-180
6		-175	-182		-182
7		-180	-182		-185

Поскольку исследуемые ОС не являются окислителями либо восстановителями, а имеют склонность стимулировать коррозию, вклад в величину E_h вносит также и Fe^{2+} . От концентрации к концентрации ОС происходит движение E_h в отрицательную и положительную стороны, что напрямую коррелирует с величиной скорости коррозии (чем она выше, тем восстановительнее среда). Это влечет за собой образование FeS, тормозящего анодную реакцию, что увеличивает не только активную кислотность среды, но и ее окислительно-восстановительный потенциал E_h . Последовательность ОС, при которой происходит увеличение E_h в положительную сторону, практически совпадает с таковой для бактерицидного действия. В первые дни экспозиции редокс-потенциал среды имеет значение -300 мВ; с течением времени наблюдается смещение E_h в область положительных значений, поскольку появляется восстановленная форма H_2S . Минимум приходится на 3-и сутки, а в процессе отмирания микроорганизмов редокс-потенциал среды увеличивается, приобретая стабильные значения (накапливаются восстановители).

Потенциал ϕ стали – это показатель торможения анодной реакции: чем менее отрицательна ϕ , тем меньше скорость анодного процесса. Каталитически действующие гидросульфид-ионы адсорбируются на анодных участках поверхности стального образца. Катионы ОС, образуемые посредством присоединения протонов из кислых растворов к атомам азота, играют главную роль в блокировке аддуктов $Fe(HS)_{адс}$, образующихся по всей поверхности металла путем притяжения и адсорбции на ней гидросульфид-ионов по схеме $Fe(HS)_{адс} + ИНГ^+ \rightarrow Fe(HSИНГ)_{адс}$. Также анионный характер защищающей добавки в какой-то мере гасится

хелатированием, что способствует если не хемо-, то электросорбции у фосфонатов (уменьшается суммарный отрицательный заряд гидроксидов). Электроны на катод не передаются, и происходит увеличение данного потенциала (приводится в мВ):

Табл. 5. Иллюстрация изменения электродного потенциала образца с течением времени

Аббревиатура ОС	Сутки	Контроль	1 ммоль/л	2 ммоль/л	10 ммоль/л
АТМР	2	-610	-610	-610	-610
	3		-560	-587	-630
	4		-450	-574	-611
	5		-440	-569	-607
	6		-435	-558	-597
	7		-425	-544	-593
	EDTMP		2	-610	-610
3			-564	-580	-626
4			-483	-570	-608
5			-473	-562	-600
6			-460	-554	-587
7			-453	-545	-582
EDTA			2	-610	-610
	3		-527	-554	-607
	4		-463	-530	-602
	5		-423	-516	-590
	6		-415	-489	-578
	7		-340	-475	-565
	NTA		2	-610	-610
3			-623	-502	-585
4			-620	-490	-567
5			-616	-490	-553
6			-610	-480	-500
7			-590	-480	-500

В случае фосфонатов подключаются силы физической адсорбции на отрицательно заряженной поверхности металла благодаря атомам фосфора. В случае азоторганических комплексонов доля отрицательных зарядов в молекуле падает, а эффективных центров химической адсорбции – атомов азота – становится больше, поэтому они являются лучшими, хотя имеется точка зрения, что на адсорбционно менее активных участках, где реализуются более слабые физические силы, с течением времени связь упрочняется за счет возникновения донорно-акцепторных связей. Основность аминных азотов в молекулах комплексонов возрастает пропорционально количеству соединенных с ними метилфосфоновых групп, что упрочняет хемосорбционную связь донорного азота с металлом, а остальные заместители резко уменьшают стабильность связи с металлом [4]. Иная картина наблюдается при росте концентрации каждого ингибитора вследствие наличия явного анионного характера. Отрицательный конец диполя $\text{FeHS}_{\text{алс}}^-$, направленный в сторону раствора, в большей степени отталкивает такие молекулы, и каталитическое действие сероводорода не снижается. От концентрации к концентрации ОС не происходит остановки скорости анодного процесса, следовательно, возрастает и φ .

Склонность к хелатированию катионов Fe^{2+} снижают ингибирующие свойства комплексонов, так как теряется донорная способность атомов азота, электронная пара которых в этом случае вовлечена в «клешню». В то же время гидроксильные кислороды при этом теряют отрицательные заряды, и одной из двух электронных пар они способствуют химической адсорбции на поверхности металла, что, по-видимому, тоже вносит вклад в общую защиту от коррозии. Катион Fe^{2+} в составе молекулы мало способствует электросорбции по причине невысокой плотности заряда на нем, что связано с его размерами. Склонность к хелатированию катионов Fe^{2+} , скорее, увеличивает разрушение модельного образца.

В значение скорости коррозии K вносят вклад три фактора, действующие совместно: с одной стороны, это способность и шансы к адсорбции молекул ОС, а с другой – биоцидное действие на СВБ, что напрямую влечет падение концентрации биогенного сероводорода. Третья же причина состоит в собственной деполяризаторной способности клеток СВБ [1], реализуемой на катодах модельного образца. Скорость коррозии продемонстрирована в Табл. 6 (в $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$).

Табл. 6. Иллюстрация изменения скорости коррозии образца с течением времени

Аббревиатура ОС	Контроль	1 ммоль/л	2 ммоль/л	10 ммоль/л
АТМР	1,77	1,71	0,97	1,57
EDTMP		1,09	0,65	1,12
EDTA		3,32	0,61	1,90
NTA		0,88	1,46	1,36

Изменение К в случае данных ОС возможно приурочить к способности к адсорбции и к состоянию их молекул в данный момент времени нахождения в растворе. В момент внесения в пробирку дозы комплексо-на рН среды равно 7,8. Это даёт сильный отрицательный заряд молекулы, порождаемый кислородом гидроксидов, вследствие чего потенциал φ стали принимает резкоотрицательное значение с ростом концентрации, т.е. с ростом «отрицательного» вклада в двойной электрический слой; на практике это дает стимулирование коррозии. Когда среда закисляется, отрицательный заряд гидроксидов гасится. В это время добавка начинает ингибировать коррозию.

Ингибирование коррозии реализуется из-за наличия эффективных центров адсорбции (атомов азота и кислорода, могущих поставить свои электроны на d-орбитали атомов металла), а атом фосфора, наряду с получающимся внутримолекулярным NH^+ , вносит вклад в физическую адсорбцию. Но более весомый вклад в явление ускорения коррозии вносится наличием высокого отрицательного заряда, отталкивающего молекулы ОС от отрицательных концов диполей $\text{FeHS}^-_{\text{адс}}$; отрицательные полюсы последних как раз и направлены в раствор. Эти аддукты увеличивают $-\varphi$, что ведет к ускорению анодного и катодного процессов. Это реализуется на практике в том, что от концентрации к концентрации ОС потенциал образца становится все более отрицательным. Наличие сопряжения среди фосфорных кислотных групп и карбоксилатов с высокой подвижностью облака кратной связи делает данные молекулы очень реакционноспособными – они служат катодными деполяризаторами разряда H_3O^+ , что тоже отражается в стимулировании К.

H_2S также является сильным стимулятором водородного охрупчивания стали, что приведено ниже в виде общепринятой величины мл водорода на 100 г стали:

Табл. 7. Содержание водорода в стали, выраженное как концентрационные профили по толщине 60 мкм модельного образца стали

Аббревиатура ОС	Глубина от поверхности, мкм	Контроль	1 ммоль/л	2 ммоль/л	10 ммоль/л	
ATMP	5		24	22	23	
	15		28	23	25	
	25		31	25	28	
	35		26	20	25	
	45		18	13	21	
	55		16	12	18	
EDTMP	5		24	20	17	21
	15		25	24	18	22
	25		29	25	19	25
	35		35	28	23	21
	45		29	17	11	16
	55		22	13	10	14
EDTA	5		25	25	22	25
	15		30	30	28	32
	25		33	31	30	35
	35		31	21	26	25
	45		21	19	18	20
	55		19	12	12	20
NTA	5		22	22	21	24
	15		23	24	23	24
	25		24	20	28	27
	35		20	13	23	19
	45		13	10	17	14
	55		10	10	10	12

Из таблицы видно, что максимум приходится на глубину 25 мкм слоя (в контроле и экспозиции с EDTMP при 35 мкм) стали из снимаемых 55 мкм. Заметна степень наводороживания от бактерицидной и ингибиторной способности вещества, но еще более тесная связь наблюдается со скоростью коррозии: при высоких ее скоростях происходит превышение водородосодержания по сравнению с контролем, поскольку аддукт $\text{FeHS}^-_{\text{адс}}$ ответственен также и за повышение наводороживания, которое имеет место при адсорбции атомов Н, переходящих с катодов на поверхности металла, а также при переносе H^+ из раствора на электрод, что предотвращает каталитическую катодную реакцию. Под влиянием кислотной среды аддукт $\text{FeHS}^-_{\text{адс}}$ превращается в $\text{Fe}(\text{HSH})_{\text{адс}}$, и притяжение ингибитора дает $\text{Fe}(\text{HSIHG})_{\text{адс}}$, который не акцептирует электроны, порождаемые анодным процессом, по реакции $\text{Fe}(\text{HSH})_{\text{адс}} + e \rightarrow \text{FeHS}^-_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}}$, что и уменьшает наводороживание. Но с ослаблением связей между атомами металла (чему немало способствуют применяемые молекулы ингибиторов в связи с очень выраженной склонностью к хелатированию) и интенсивным образованием FeS (из-за Fe^{2+}), который уменьшает рекомбинацию атомов Н, – все это усиливает наводороживание – в данном аспекте проблемы приходится мириться.

Меньшее значение имеют химическое взаимодействие сероводорода с металлом $2\text{Fe} + 2\text{HSH} \rightarrow 2\text{FeS} + 2\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2$ и каталитическое – на сульфиде железа – разложение сероводорода $2\text{HSH} \rightarrow 2\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2 + \text{S}$ [2].

Выводы

ОС, наряду с азотом содержащие также атомы фосфора, показали себя слабыми бактерицидами, но, в то же время, их ингибирующий коррозию эффект был выше, нежели чем у ОС, которые в своей структуре имеют лишь атомы азота. Подтвердилась неадекватность защитного действия отрицательно заряженных частиц. Также была выявлена четкая взаимосвязь таких показателей как pH, E_h , степень наводороживания с общей скоростью коррозии.

Список литературы

1. Аббасов В. М., Мамедов И. А., Абдуллаев Е. М. Защита стали от сероводородной коррозии с применением бактерицидов // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 2. С. 206-208.
2. Гарг Г. Н., Саньял Б., Пандей Г. Н. Микробиологическая коррозия, вызываемая СВБ // Биоповреждения в строительстве / под ред. Ф. М. Иванова, С. Н. Горшина. М.: Стройиздат, 1984. С. 222-230.
3. Гориленко Н. Н. Влияние коррозии стали на развитие смешанной культуры сульфатредукторов // Коррозия и защита металлов: межвузовский тематический сборник научных трудов. Калининград, 1988. Вып. 7.
4. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
5. Погребова И. С., Пурин Л. М., Козлова И. А. и др. Электрохимические и биологические аспекты стабилизации процессов коррозии металлов в агрессивных средах // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2000. Т. 2. № 1. С. 479-481.
6. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / под ред. Н. С. Егорова. М.: Изд-во МГУ, 1985.
7. Семенов Д. И., Трегубенко И. П. Комплексоны в биологии и медицине. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984.
8. Терюшева С. А., Белоглазов С. М., Белоглазов Г. С. 1,4-гидрохиноны как ингибиторы коррозии и наводороживания конструкционной стали в средах с сульфатредуцирующими бактериями // Практика противокоррозионной защиты. М., 2008. № 4 (50). С. 60-65.

USE OF AMINOPOLYCARBONATES AND AMINOPOLYPHOSPHONATES AS BIOCIDES AND INHIBITORS OF MICROBIOLOGICAL CORROSION GENERATED BY *DESULFOVIBRIO DESULFURICANS*

Sikachina Andrei Anatol'evich
Beloglazov Sergei Mikhailovich

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad
sikachina@list.ru; smboglazov@list.ru

The study of the corrosion speed and hydrogenation of the model sample of St3 (*Cm3*) steel in microbiological corrosion environment with the participation of the accumulative culture of sulphatereducing bacteria (SRB) is conducted. Related calculations, such as the bacterial titer of SRB, pH, the oxidation-reduction potentials of the sample and corrosive environment were carried out daily in 7-day cycles. The modifications of these values were measured once a day, and their dependence on exposure time was considered.

Key words and phrases: phosphonates; chelators; sulfate-reducing bacteria; Goryaev and Tom's chamber; pH; hydrogen embrittlement; hydrogenation; adsorption; sample potential; environment potential; St3 (*Cm3*) steel.

УДК 159.9.072

Психологические науки

В статье представлены результаты исследования психических состояний подростков, обучающихся и воспитывающихся в образовательных учреждениях закрытого типа; рассмотрены причины и механизмы влияния переживания критических ситуаций на развитие девиантного поведения подростков. Приведенные в работе данные помогут в разработке программ превентивных мероприятий, позволяющих предупредить возникновение девиаций в поведении уже на этапе адаптации к учреждениям закрытого типа.

Ключевые слова и фразы: образовательное учреждение закрытого типа; критическая ситуация; психическое состояние; девиантное поведение; фрустрация; ригидность; агрессивность; копинг-стратегии.

Слюсарева Елена Сергеевна, к. психол. н.

Ставропольский государственный педагогический институт
mail@sspi.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПСИХИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ ПОДРОСТКОВ, ОБУЧАЮЩИХСЯ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УЧРЕЖДЕНИЯХ ЗАКРЫТОГО ТИПА[©]

Современная социальная ситуация в российском обществе характеризуется увеличением числа правонарушений среди подростков, усилением жестокости и насилия в подростковой среде, увеличением количества детей, занимающихся бродяжничеством, и т.д. В психологии подростковый возраст рассматривается как возраст социального риска, что обусловлено как возрастными особенностями подростков, так и маргинальностью