



МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-3

Моноамиды малоновой кислоты как эффективные бактерицид-ингибиторы

**В.М. Аббасов, Ф.Х. Алиева, Г.Ф. Мамедова[✉],
Д.Б. Агамалиева, С.Ф. Джаббарлы, Л.Н. Гусейнова**

Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева
Национальной академии наук Азербайджана,
Азербайджан, Az 1025, г. Баку, проспект Ходжалы, д. 30

e-mail: gulshan.mammadova.sm@gmail.com

Аннотация. Для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от общей и микробиологической коррозии требуется разработка бактерицид-ингибиторов комплексного действия. Образова на поверхности металла экранирующий слой, ингибитор изолирует поверхность от агрессивной среды, тем самым снижая скорость коррозии. С этой целью были синтезированы моноамиды малоновой кислоты (МК) и исследованы их антимикробные свойства. Для определения бактерицидных свойств ингибиторов в эксперименте был применен штамм 1143 вида «*Desulfovibrio desulfuricans*» сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Эти бактерии в основном интенсивно размножаются в питательной среде «Postgate», но наиболее подходящей для этого штамма является питательная среда «Postgate B». На первой стадии эксперимента в предварительно стерилизованных пробирках объемом 20 мл определили, что количество бактерий в среде без ингибитора составляет $n=10^8$. Для этого разбавленные бактерии сохраняли при температуре 30...32 °C в течение 7...14 дней. Далее в пробирки с бактериями добавили водные растворы (с концентрацией 50, 150 и 250 мг/л), приготовленные на основе моноамидов МК. Присутствие СВБ в среде определяется следующим образом: после добавления растворов реагентов в пробирки с раствором «Postgate B» их поместили в термостат при 30...32 °C. Бактерицидный эффект реагентов на функционирование СВБ изучали, в основном, путем наблюдения в течение 15 дней, а затем расчетом количества образовавшегося H_2S . Образование H_2S определяли йодометрическим титрованием исследуемых образцов по ОСТ 39-234-89. Исследования показали, что растворы синтезированных моноамидов МК в концентрации 50, 100, 150 мг/л оказывают 100%-ное бактерицидное действие, снижая численность СВБ с 10^8 до нуля, показывая, тем самым, более эффективные результаты, чем промышленные ингибиторы, применяемые в настоящее время.

Таким образом, моноамиды МК могут быть рекомендованы в качестве ингибиторов-бактерицидов в отношении СВБ.

Ключевые слова: малоновая кислота, ингибиторы, моноамиды, сульфатвосстанавливающие бактерии, биокоррозия.

Для цитирования: Аббасов В.М., Алиева Ф.Х., Мамедова Г.Ф., Агамалиева Д.Б., Джаббарлы С.Ф., Гусейнова Л.Н. Моноамиды малоновой кислоты как эффективные бактерицид-ингибиторы // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 22-27. doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-3

Статья получена 09.09.2022, опубликована 01.06.2023.

Malonic acid monoamides as effective bactericide inhibitors

**V.M. Abbasov, F.Kh. Alieva, G.F. Mammadova[✉],
D.B. Agamalieva, S.F. Jabbarly, L.N. Huseynova**

Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev
of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
30, Khojaly Avenue, Baku, Az 1025, Azerbaijan

e-mail: gulshan.mammadova.sm@gmail.com

Abstract. To protect oilfield equipment and pipelines from general and microbiological corrosion, the development of bactericide-inhibitors of complex action is required. Forming a shielding layer on the metal surface, the inhibitor isolates the surface from the aggressive environment, thereby reducing the corrosion rate. For this purpose, malonic acid (MA) monoamides were synthesized and their antimicrobial properties were studied. To determine the bactericidal properties of inhibitors in the experiment, strain 1143 of the species «*Desulfovibrio desulfuricans*» of sulfate-reducing bacteria (SRB) was used. These bacteria generally multiply

extensively in *Postgate*, but the most suitable for this strain is *Postgate B*. At the first stage of the experiment in pre-sterilized test tubes with a volume of 20 ml, it was determined that the number of bacteria in the medium without inhibitor is $n=10^8$. For this, the diluted bacteria were kept at a temperature range of 30...32 °C for 7...14 days. Further, aqueous solutions (with a concentration of 50, 150, and 250 mg/l) prepared on the basis of MA monoamides were added to the test tubes with bacteria. The presence of SRB in the medium is determined as follows: after adding the reagent solutions to the test tubes with the *Postgate B* solution, they were placed in a thermostat at 30...32 °C. The bactericidal effect of the reagents on the functioning of the SRB was studied mainly by observing for 15 days and then calculating the amount of H_2S formed. The formation of H_2S was determined by iodometric titration of the test samples according to OST 39-234-89. Studies have shown that solutions of the synthesized MA monoamides at a concentration of 50, 100, 150 mg/l have a 100% bactericidal effect, reducing the number of SRBs from 10^8 to zero, thereby showing more effective results than industrial inhibitors currently used.

Thus, MA monoamides can be recommended as bactericidal inhibitors against SRB.

Keywords: malonic acid, inhibitors, monoamides, sulfate reducing bacteria, biocorrosion.

For citation: Abbasov, V. M., Alieva, F. Kh., Mammadova, G. F., Agamalieva, D. B., Jabbarly, S. F., & Huseynova, L. N. (2023). Malonic acid monoamides as effective bactericide inhibitors. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(2), 22-27. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-3

Received September 09, 2022. Published June 01, 2023.

Введение

В нефтяной промышленности при эксплуатации стального оборудования и трубопроводов из-за высокой коррозионной активности среды, которая обуславливается наличием в ней сероводорода, углекислого газа и органической фазы, часто происходят аварийные ситуации и коррозионное разрушение [1-5].

Эффективным методом защиты является применение ингибиторов коррозии, образующих и поддерживающих защитные пленки на поверхности корродирующей стали. Для борьбы с сероводородной и углекислотной коррозией, в основном, используют азотсодержащие соединения [2, 6].

Одним из наиболее распространенных форм коррозии является микробиологическая, которая обусловлена взаимодействием бактерий с широким спектром металлов и сплавов. Скорость такой коррозии в 10...1000 раз превышает обычные скорости коррозии.

Основной целью исследований, проводимых в нашем институте, является синтез новых экономически выгодных ингибиторов-бактерицидов, получаемых по безотходной и простой технологии, не вызывающих загрязнения окружающей среды, обладающих высокими защитными свойствами при относительно низких концентрациях и обладающих multifunctional действиями и высокими антибактериальными свойствами в отношении сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ).

Целью данной работы является исследование антимикробной активности моноамидов малоновой кислоты (МК).

Методики экспериментов

Для определения бактерицидных свойств ингибиторов в эксперименте был применен штамм 1143 вида «*Desulfovibrio desulfuricans*» СВБ. Эти бактерии, в основном, интенсивно размножаются в питательной среде «*Postgate*», но наиболее подходящей для этого штамма является питательная среда «*Postgate B*» [7].

При работе с микроорганизмами необходимо стерилизовать среду, посуду и другие предметы, используемые во время эксперимента. Это предотвращает рост чужеродных микроорганизмов в исследуемой среде, а также побочные процессы. На первой стадии эксперимента в предварительно стерилизованных пробирках объемом 20 мл [8-10] определили, что количество бактерий в среде без ингибитора составляет $n=10^8$. Для этого разбавленные бактерии сохранили при температуре 30...32 °C в течение 7...14 дней. Далее в пробирки с бактериями добавили водные растворы (с концентрацией 50, 150 и 250 мг/л) приготовленные на основе моноамидов МК [11]. Присутствие СВБ в среде определяется следующим образом: после добавления растворов реагентов в пробирки с раствором «*Postgate B*» их поместили в термостат при 30...32 °C. Бактерицидный эффект реагентов на функционирование СВБ изучали, в основном, путем наблюдения в течение 15 дней, а затем расчетом количества образовавшегося H_2S . Образо-

вание H_2S определяли йодометрическим титрованием исследуемых образцов по ОСТ 39-234-89.

Развитие СББ можно определить по следующим признакам:

- образование темного осадка на дне пробирки;
- образование сероводорода;
- наличие живых форм СББ.

После изучения бактерицидной активности реагентов степень уменьшения СББ рассчитывается по следующей формуле (1):

$$X(H_2S) = \frac{N(J) \cdot V(J) - N(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(H_2O)} \cdot 17000, \quad (1)$$

где $N(J)$ – концентрация образца;

$V(J)$ – объем образца;

$N(Na_2S_2O_3)$ – концентрация $Na_2S_2O_3$;

$V(Na_2S_2O_3)$ – объем $Na_2S_2O_3$;

$V(H_2O)$ – объем воды.

Бактерицидный эффект реагентов рассчитывается по количеству образующегося H_2S по формуле (2):

$$Z(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100, \quad (2)$$

где C_1 – концентрация сероводорода в контрольной среде, мг/л;

C_2 – концентрация сероводорода, образующегося в среде реагента, мг/л.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования бактерицидных свойств синтезированных моноамидов МК приведены в таблице.

Более наглядно результаты исследований отражаются в диаграмме (рис.).

Результаты испытаний в пробирках, обозначаемых как «Тест I» и «Тест II», показывают количество сероводорода в небактериальных и бактериальных средах, принимаемых в качестве контрольных точек.

В пробирке «Тест I» количество сероводорода в питательной среде без СББ составляет 30...32 мг/л, «Тест II» – количество сероводорода в среде содержащей СББ – 476 мг/л, а в «Тест III» показывает количество бактерий в питательной среде, взятой в качестве контрольного значения (10^8 клеток/мл).

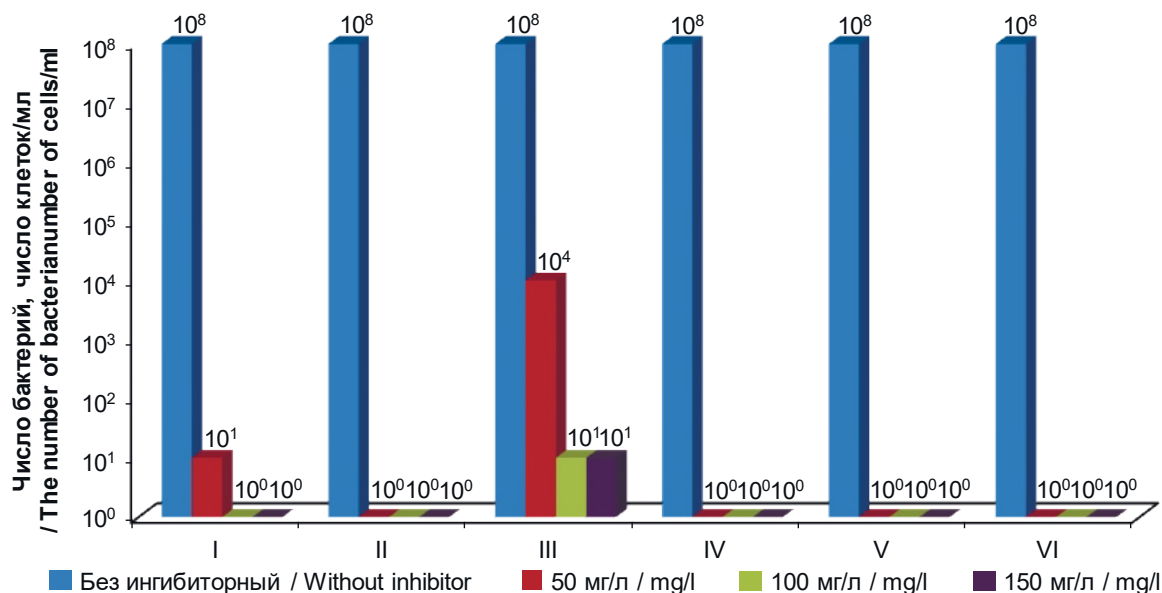


Рис. Зависимость числа клеток бактерий от различной концентрации ингибиторов
Fig. Dependence of the number of bacterial cells on different concentrations of inhibitors

Таблица. Бактерицидные свойства моноаминов
Table. Bactericidal properties of monoamines

№	Название соединений / Name of compounds	C, мг/л / C, mg/l	Количество бактерий (число клеток/мл) / Number of bacteria (number of cells/ml)	C(H ₂ S), мг/л / C(H ₂ S), mg/l	Бактерицидный эффект / Bactericidal effect Z, %
1	Монобутиламид МК / Monobutylamide МК	50	10 ¹	2,5	99,3
		100	-	-	100
		150	-	-	100
2	Моноизобутиламид МК / Monoisobutylamide МК	50	-	-	100
		100	-	-	100
		150	-	-	100
3	Монопентиламид МК / Monopentylamide МК	50	-	-	100
		100	-	-	100
		150	-	-	100
4	Моногексиламид МК / Monohexylamide МК	50	-	-	100
		100	-	-	100
		150	-	-	100
5	Монооктиламид МК / Monooctylamide МК	50	-	-	100
		100	-	-	100
		150	-	-	100
6	Мононониламид МК / Monononylamide МК	50	-	-	100
		100	-	-	100
		150	-	-	100
АМДОР-ИК-7 / AMDOR-ИК-7		50	10 ⁴	84,8	60
		100	10 ³	53,2	75
АМДОР-ИК-10 / AMDOR-ИК-10		50	10 ⁴	84,8	60
		100	10 ³	44,8	80
Тест – I / Test - I		24 мг/л			
Тест – II / Test - II		375 мг/л			
Тест – III / Test - III		10 ⁸ число клеток/мл			

Выводы

Исследования показали, что растворы синтезированных моноамидов МК в концентрации 50, 100, 150 мг/л снижают численность СББ с миллиона до нуля.

Промышленные ингибиторы АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10 (10%-й раствор высших аминов $C_{10}-C_{16}$ в смеси апротон-

ных растворителей) [12, 13] в концентрации 50 мг/л проявляют 60% защитный эффект против СРБ. По сравнению с ними, моноамиды МК той же концентрации оказывают 100% бактерицидный эффект.

Таким образом, моноамиды МК могут быть рекомендованы в качестве ингибиторов-бактерицидов в отношении СББ.

Литература

1. Маркин А.Н. // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 5. – С. 497-503.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
3. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
4. Моисеева Л.С., Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 565-572.
5. Гутман Э.М., Маркин А.Н., Сивоконь И.С., Маркина Т.Т., Белая Е.Д. // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 5. – С. 767-773.
6. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 5. – С. 520.
7. Postgate J.R., Campbell L.L. Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate-reducing bacteria // Bacteriol. Revs. – 1966. – V. 30, № 4. – P. 732-738.
8. Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Г., Агамалиева Д.Б., Азизбейли А.Р. Синтез имидазолина на основе диэтилентриамин и норборн-5-ен-2-карбоновой кислоты и его неорганических анионных комплексов и изучение его влияния на биокоррозию // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2020. – № 3. – С. 22-26.
9. Ибрагимова М.Д., Мамедханова С.А., Абдуллазаде А.Б., Агамалиева Д.Б. и др. Влияние олигометиленарилсульфонатов на основе легкого газойля каталитического крекинга на процесс биокоррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 18-25.
10. Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г., Амагалиева Д.Б. и др. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологических коррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2018. – № 1(87). – С. 17-23.
11. Abbasov V.M., Aliyeva F.Kh., Mammadova G.F., Cabbarli S.F. and etc. Synthesis and research of malonic acid amidoesters // 6th International Turkic World Conference Chemical Sciences and technologies, ITWCCST 2022, (26-30 oktober 2022). – Azerbaijan. – Baku, 2006. – P. 66.
12. Нащечкина Я.Р., Цыганкова Л.Е. Амдор ИК-7 как ингибитор сероводородной и углекислотной коррозии углеродистой стали // Вестник ТГУ. – 2004. – Т. 9, № 4. – С. 438-443.
13. Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Стрельни-

кова К.О. Защитная эффективность ингибиторов коррозии углеродистой стали Амдор ИК-7 и Амдор ИК-10 в средах с совместным присутствием CO_2 и H_2S // Вестник ТГУ. – 2012. – Т. 17, № 3. – С. 880-886.

References

1. Markin, A. N. (1996). *Protection of metals*, 32(5), 497-503.
2. Rosenfeld, I. L. (1977). *Corrosion inhibitors*. Moscow: Chemistry.
3. Ulig, G. G., Revi, R. U. (1989). *Corrosion and its control*. Leningrad: Chemistry.
4. Moiseeva, L. S., Kuznetsov, Yu. I. (1996). *Protection of metals*, 32(6), 565-572.
5. Gutman, E. M., Markin, A. N., Sivokon', I. S., Markina, T. T., & Belaya, E. D. (1991). *Protection of metals*, 27(5), 767-773.
6. Kuznetsov, Yu. I., Vagapov, R. K. (2000). *Protection of metals*. 36(5), 520.
7. Postgate, J. R., Campbell, L. L. (1966). Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate-reducing bacteria. *Bacteriol. Revs.*, 30 (4), 732-738.
8. Mammadbeyli, E. G., Babayeva, V. G., Agamaliyeva, D. B., & Azizbayli, A. R. (2020). Synthesis of imidazoline based on diethylenetriamine and norborn-5-en-2-carboxylic acid and its inorganic anionic complexes and study of its effect on biocorrosion. *Oil refining and petrochemistry*, (3), 22-26.
9. Ibragimova, M. D., Mamedkhanova, S. A., Abdullazade, A. B., Agamaliyeva, D. B. and etc. (2020). Influence of oligomethylenearylsulfonates based on catalytic cracking light gas oil on the process of biocorrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 18-25.
10. Abbasov, V. M., Mamedbeyli, E. G., Amagaliyeva, D. B. et al. (2018). Synthesis of imidazoline derivatives based on synthetic petroleum acids and their effect on microbiological corrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 1(87), 17-23.
11. Abbasov, V. M., Aliyeva, F. Kh., Mammadova, G. F., Cabbarli, S. F. and etc. (2022, 26-30 October). Synthesis and research of malonic acid amidoesters. *6th International Turkic World Conference Chemical Sciences and technologies*, ITWCCST 2022, Azerbaijan, Baku, 66.
12. Nashchekina, Y. R., Tsygankova, L. E. (2004). Amdor IK-7 as an inhibitor of hydrogen



sulfide and carbon dioxide corrosion of carbon steel. *Vestnik TGU*, 9(4), 438-443.

13. Tsygankova, L. E., Shel, N. V., & Strel'nikov, K. O. (2012). Protective effectiveness

of carbon steel corrosion inhibitors Amdor IK-7 and Amdor IK-10 in environments with the combined presence of CO_2 and H_2S . *Vestnik TGU*, 17(3), 880-886.

Информация об авторах

Аббасов Вагиф Магеррам оглы, д.х.н., профессор, академик, директор, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Алиева Фатмаханум Хейбар кызы, д.х.н., зав. лабораторией, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Мамедова Гюльшан Фирудин кызы, к.х.н., в.н.с., Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Агамалиева Дурна Бабек кызы, к.х.н., зав. лабораторией, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Джаббарлы Ситара Фарман кызы, аспирант, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Гусейнова Лала Ниязи кызы, специалист, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Information about authors

Vagif M. Abbasov, Doctor of Chemistry, Professor, Academician, Director, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Fatmakhanyim Kh. Aliyeva, Doctor in Chemistry, Head of Laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Gulshan F. Mammadova, Ph.D. in Chemistry, leading researcher, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Durna B. Agamaliev, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Sitara F. Jabbarly, postgraduate, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Lala N. Huseynova, specialist, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова

Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов

Объем издания: 15,25 п.л. (253 стр.)

В монографии обобщены литературные данные и результаты многолетних исследований, выполненных под руководством авторов по вопросам ингибирования коррозии углеродистой стали в сероводородных и углекислотных средах. Значительное внимание уделено разработке критериев защитной эффективности ингибиторов, особенностям кинетики и механизма разрушения стали в

присутствии H_2S и CO_2 в слабокислых и близких к нейтральным минерализованным средам. Анализируется действие большого количества промышленных ингибиторов и лабораторных образцов, в том числе на основе имидазолинов, алифатических, циклических и оксиэтилированных аминов. Рассматривается их защитная эффективность, влияние на кинетику электродных реакций, бактерицидные свойства, и интегральная токсикологическая характеристика, торможение твердофазной диффузии водорода и воздействие на сохраняемость механических свойств стали в сероводородных и углекислотных средах и при совместном присутствии H_2S и CO_2 .