

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»

*На правах рукописи*



Лебедев Павел Викторович

**АНТИКОРРОЗИОННЫЕ И БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ  
ИНГИБИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ СЕРИИ «ИНКОРГАЗ»**

специальность 05.17.03

Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Цыганкова Л.Е.

Тамбов – 2013

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1. Сероводородная коррозия стали.....	10
1.2. Ингибирование сероводородной коррозии стали.....	14
1.3. Углекислотная коррозия стали.....	29
1.4. Ингибирование углекислотной коррозии стали.....	36
1.5. Особенности коррозии стали под действием СРБ.....	40
1.6. Ингибирование микробиологической коррозии стали.....	46
1.7. Наводороживание стали в присутствии сероводорода и углекислого газа.....	50
Глава 2. Методика эксперимента.....	54
2.1. Объекты исследования.....	54
2.2. Приготовление рабочих растворов.....	54
2.3. Метод проведения коррозионных испытаний.....	55
2.4. Метод линейного поляризационного сопротивления.....	56
2.5. Методика потенциодинамических измерений.....	56
2.6. Метод спектроскопии электрохимического импеданса.....	57
2.7. Методика изучения потока диффузии водорода через стальную мембрану.....	58
2.8. Методика оценки бактерицидных свойств ингибиторов.....	59
2.9. Статистическая обработка экспериментальных данных.....	61
Глава 3. Закономерности коррозии и защиты стали Ст 3.....	63
3.1. Гравиметрические испытания в солевой среде.....	63
3.2. Гравиметрические испытания в среде NACE.....	69
3.3. Гравиметрические испытания в двухфазной системе в условиях перемешивания.....	72

3.4. Определение мгновенной скорости коррозии методом поляризационного сопротивления.....	74
Глава 4. Электрохимические методы исследования ингибирования коррозии стали.....	80
4.1. Поляризационные измерения.....	80
4.2. Исследование ингибирования коррозии стали методом импедансной спектроскопии .....	85
Глава 5. Бактерицидные свойства исследуемых ингибиторов.....	98
5.1. Влияние ингибитора на диффузию водорода в металл в присутствии СРБ.....	103
5.2. Влияние ингибитора на парциальные электродные реакции в присутствии СРБ.....	105
ВЫВОДЫ.....	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	114

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность проблемы

Обеспечение надежности и долговечности работы промышленного оборудования и трубопроводных систем является одной из важнейших задач при разработке нефтегазовых месторождений и при дальнейшей транспортировке углеводородного сырья. Однако коррозионная агрессивность эксплуатационных сред в этой отрасли чрезвычайно высока и в значительной степени связана с присутствием в них агрессивных газов ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ )[1]. Наиболее опасен для газо- и нефтепроводов конденсат, образующийся при понижении температуры нефти и газа. Он представляет собой двухфазную коррозионную систему, в водной части которой происходят коррозионные процессы [2].

Негативное коррозионное воздействие не ограничивается только разрушением металла. В частности, одним из наиболее опасных проявлений сероводородной коррозии является сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН) [3,4]. Кроме того, осыпающиеся продукты коррозии (сульфиды и оксиды железа), попадая на насосное оборудование, вызывают его засорение и заклинивание, что приводит к снижению продуктивности нефтеносных пластов. Выносимые вместе с продукцией скважин сульфиды и оксиды железа служат стабилизаторами нефтяных эмульсий, что увеличивает затраты на путевую деэмульсацию и подготовку нефти на установках [5].

Коррозия стального оборудования скважин, а также магистральных и технологических трубопроводов, помимо уменьшения срока их эксплуатации и увеличения затрат на их ремонт, может нанести серьезный ущерб окружающей среде. Повреждение оборудования приводит к засолению почв агрессивной пластовой водой, загрязнению почв и природных водоемов нефтью и нефтепродуктами[6].

В связи с этим в настоящее время на нефтяных месторождениях большое внимание уделяется проблеме продлениясрока службы

технологического оборудования скважин [7]. Одним из эффективных способов антикоррозионной защиты промышленного оборудования и трубопроводов в нефтегазодобывающей промышленности является применение ингибиторов коррозии. В качестве последних используются индивидуальные соединения или композиции ряда веществ, способствующие резкому снижению коррозионных потерь металла в жестких условиях, связанных с присутствием в технологических средах, помимо солей, агрессивных газов ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ). Ингибиторная защита является наиболее распространенным и оправданным с экономической точки зрения методом антикоррозионной защиты промышленного оборудования и трубопроводов [8]. Изменяя дозировку ингибитора или применяя ингибиторы с различными противокоррозионными свойствами, можно добиться снижения скорости коррозии до приемлемого уровня без принципиального изменения существующих технологических схем [9].

Нефтегазодобывающие компании предъявляют высокие требования к ингибирующим композициям, требуя от них универсального действия, т.е. замедления сероводородной, углекислотной, микробиологической коррозии и наводороживания конструкционных материалов. При этом их концентрации не должны превышать 100-200 мг/л при подавлении интенсивности воздействия среды до нормируемых скоростей. Однако практически все промышленно выпускаемые ингибиторы коррозии имеют свою оптимальную, а часто весьма узкую область применения. Разработка, изучение и внедрение подобных ингибиторов отечественного производства позволяет также решить важную проблему импортозамещения и потеснить на российском рынке продукты зарубежных компаний. Поэтому целесообразна разработка универсальных ингибиторов, замедляющих сероводородную, углекислотную, микробиологическую коррозию и наводороживание конструкционных материалов [10], что существенно улучшит существующие составы.

Одним из перспективных путей поиска таких ингибиторов является создание композиций веществ, обладающих ингибирующими свойствами в индивидуальном состоянии, с целью взаимного усиления (синергизма) защитных свойств и, таким образом, повышения эффективности противокоррозионной защиты. Кроме того, в условиях самопроизвольного формирования в агрессивных средах защитных поверхностных пленок продуктов коррозии, в частности, в сероводородных и углекислотных средах, ингибирующий эффект проявляют не собственно замедлители или поверхностные образования, а системы, в которых они выступают в роли составляющих. В последние годы начаты систематические исследования по дифференциации и взаимовлиянию ингибиторов и пленок продуктов коррозии. Но эти данные пока очень ограничены.

#### **Цель работы.**

Многоаспектное исследование эффективности и универсализма новых ингибирующих композиций на основе имидазолинов и амидоаминов для защиты углеродистой стали от сероводородной, углекислотной, микробиологической коррозии и наводороживания.

#### **Задачи работы.**

1. Выяснение коррозионной стойкости углеродистой стали Ст3 и защитных эффектов исследуемых ингибирующих композиций новой серии «ИНКОРГАЗ» в сероводородно-углекислотных средах различного состава, имитирующих пластовые воды нефтяных месторождений, в зависимости от концентрации ингибитора, продолжительности эксперимента, наличия углеводородной фазы, гидродинамических условий.

2. Оценка вкладов пленки продуктов коррозии стали и исследуемых ингибирующих композиций в общий защитный эффект в сероводородно-углекислотных средах.

3. Исследование влияния ингибирующих композиций на кинетику электродных процессов при коррозии стали в сероводородно-углекислотных средах..

4. Исследование закономерностей коррозионного процесса на стали в исследуемых средах и адсорбционных характеристик ингибиторов методом спектроскопии электрохимического импеданса.

5. Оценка бактерицидного действия ингибирующих композиций и их влияния на кинетику электродных процессов и диффузию водорода в сталь в присутствии сульфатредуцирующих бактерий (СРБ).

### **Научная новизна.**

1. Впервые получены и интерпретированы экспериментальные результаты по защитной эффективности ингибирующих композиций новой серии «ИНКОРГАЗ» в условиях сероводородной и углекислотной коррозии.

2. Оценены индивидуальные вклады пленки продуктов коррозии стали исследуемых ингибирующих композиций в общий защитный эффект в сероводородно-углекислотных средах по данным суточных и десятисуточных испытаний.

3. Получены данные о влиянии новых ингибирующих композиций серии «ИНКОРГАЗ» на кинетику электродных процессов, протекающих на углеродистой стали в исследуемых средах, имитирующих пластовые воды нефтяных месторождений.

4. Методом спектроскопии электрохимического импеданса получены данные о механизме коррозионного процесса в исследуемых средах в зависимости от продолжительности эксперимента и концентрации ингибирующих композиций и определены их адсорбционные характеристики.

5. Изучено бактерицидное действие исследуемых ингибирующих композиций по отношению к двум штаммам СРБ (*Desulfomicrobium* и

Desulfovibriodesulforicans) и их влияние на кинетику электродных реакций и диффузию водорода в сталь в присутствии бактерий.

### **Практическая значимость.**

Экспериментальные результаты, полученные в ходе данной работы, могут быть использованы специалистами нефте- и газодобывающих компаний для организации ингибиторной защиты оборудования нефтегазового комплекса от сероводородной, углекислотной и микробиологической коррозии.

### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Экспериментальные данные по коррозионной стойкости углеродистой стали Ст3и защитной эффективности ингибирующих композиций новой серии «ИНКОРГАЗ» в имитатах пластовых вод нефтяных месторождений, насыщенных сероводородом и углекислым газом, в зависимости от их концентрации, продолжительности коррозионного воздействия, наличия углеводородной фазы и гидродинамических условий.

2. Результаты экспериментального определения вкладов пленки продуктов коррозии стали и исследуемых ингибирующих композиций в суммарный защитный эффект в сероводородно-углекислотных средах по данным суточных и десятисуточных испытаний.

3. Данные по влиянию ингибирующих композиций на кинетику электродных процессов на стали в исследуемых средах.

4. Полученные методом спектроскопии электрохимического импеданса данные по механизму коррозионного процесса и адсорбционным характеристикам исследуемых ингибирующих композиций.

5. Данные по бактерицидному действию ингибирующих композиций и их влиянию на кинетику электродных реакций на стали и диффузию водорода в сталь в присутствии СРБ.

### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертационной работы докладывались на Международной научной конференции памяти Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (Москва, 2011), IV Всероссийской конференции «ФАГРАН-2012» (Воронеж, 2012), Международном российско-казахстанском семинаре «Проблемы современной электрохимии и коррозии металлов» (Тамбов, 2013), Международной конференции «Ингибиторы коррозии и накипеобразования. Мемориал И.Л.Розенфельда» (Москва, 2014).

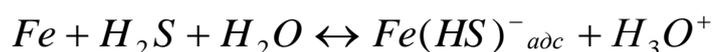
### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация включает введение, пять глав, обобщающие выводы, список цитируемой литературы из 152 работ отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 34 таблицы.

## Глава 1. Литературный обзор

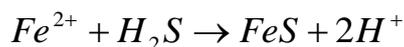
### 1.1. Сероводородная коррозия стали

Растворимость сероводорода в воде при 30<sup>0</sup>С и парциальном давлении порядка 10<sup>5</sup> Па составляет, примерно, 3000 мг/л. Значение рН насыщенного раствора H<sub>2</sub>S порядка 4. В кислых растворах (при рН~4) сероводород находится преимущественно в молекулярной форме, в щелочных - при рН ≥ 9 – в виде ионов [11]. Характерная особенность сероводорода как коррозионного агента – стимулирование парциальных электродных реакций. Эти представления основаны на возможности образования промежуточных поверхностных соединений, играющих роль катализаторов. Еще в 50-е годы XX века [12] высказано предположение об образовании при анодном растворении железа в присутствии H<sub>2</sub>S частиц FeSH<sup>+</sup>. Согласно механизма, предложенного в [13], анодная ионизация железа с участием H<sub>2</sub>S описывается схемой:



Образующийся комплекс  $(FeHS)^+_{адс}$ , играющий роль катализатора, по существу, разлагается в последней быстрой стадии, и сероводород регенерирует. При образовании первичного поверхностного комплекса  $Fe(HS)^-_{адс}$ , играющего, как отмечено, роль катализатора, на поверхности металла прочное взаимодействие атомов железа с серой, предположительно, приводит к ослаблению связи между атомами металла и облегчению их

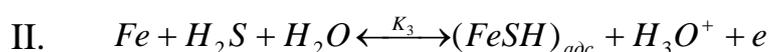
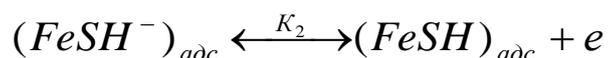
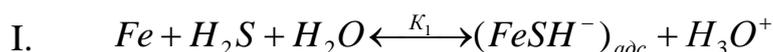
ионизации. Это же обуславливает снижение приэлектродной концентрации ионов железа (II) в результате взаимодействия



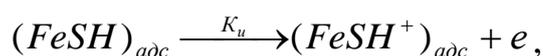
Одновременно наблюдается сдвиг электродного потенциала железа в отрицательную сторону и, как следствие, увеличение скорости анодного процесса [14]. Данные, подтверждающие существование частицы  $FeSH^+$ , получены методом потенциометрического титрования, позволившего оценить константу равновесия реакции



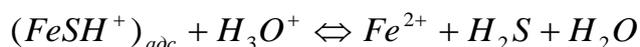
Посредством изучения импеданса железного электрода в кислых сероводородсодержащих растворах в [15] предложены две схемы растворения железа:



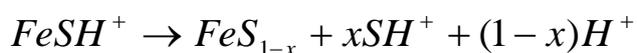
Далее по (I) и (II) следует окисление промежуточного комплекса  $(FeSH)_{adc}$  в лимитирующей стадии



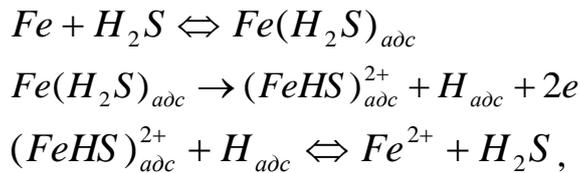
за которой следует быстрое разложение образующегося комплекса



При низких плотностях анодного тока доминирует хемосорбция водорода и процесс протекает по (I), при высоких положительных потенциалах – по (II). Показано, что частицы  $(FeSH^+)_{adc}$  могут входить в непосредственно растущий слой маккинавита, имеющего химический состав  $FeS_{1-x}$

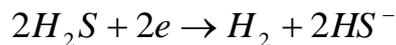


или гидролизироваться с образованием  $Fe^{2+}$ . Согласно [15], в роли катализатора выступает молекулярная форма  $H_2S$

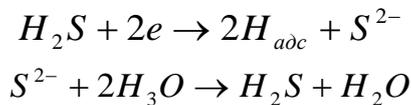


а процесс протекает со второй лимитирующей стадией.

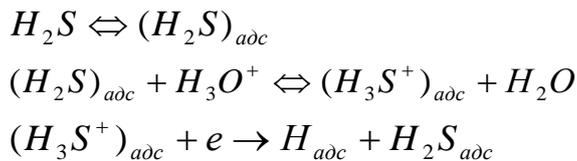
Облегчение катодной реакции в присутствии сероводорода исследователи объясняют снижением перенапряжения водорода за счет более легкого разряда водорода из молекулы  $H_2S$  [13]. На первой стадии имеет место реакция:



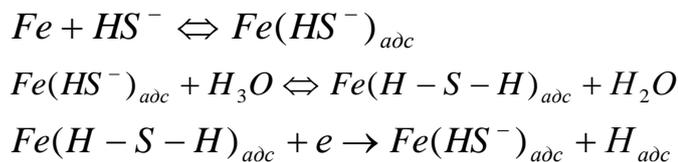
или, согласно, [16]:



Кроме того, по [16], возможен трехстадийный процесс



По данным [17], механизм катодной реакции с участием сероводорода имеет вид

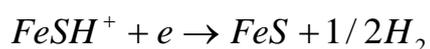
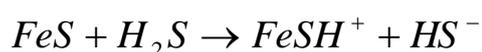
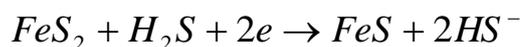


Последняя стадия лимитирует общую скорость коррозии. Сероводород является лишь катализатором, ускоряющим разряд ионов  $H_3O^+$ . Восстановленные атомы водорода частично рекомбинируют, вторая их часть абсорбируется металлом, обуславливая водородную хрупкость. По [17], коррозия железа и стали в сероводородных средах в значительной степени лимитируется образованием малорастворимых сульфидов железа. Согласно электронографическим данным, структура сульфидов зависит от содержания сероводорода [18]. При его концентрации ниже 2 мг/л образуются, главным образом, пирит  $FeS_2$  или марказит  $Fe_2S$  с размерами кристаллитов до 20 нм. При  $C_{H_2S} > 20$  мг/л преобладает структура в форме канзита, а размеры

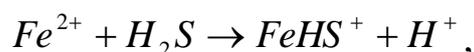
кристаллитов возрастают до 75 нм. При этом, катодная реакция реализуется преимущественно на сульфидах, обогащенных серой, анодная – на открытой части металла.

Согласно [19,20], наибольшим защитным действием обладают маккинавит, как более плотная фаза с меньшим содержанием серы, и пирит, кристаллическая решетка которого имеет относительно небольшое количество дефектов. По данным метода ЯМР [21,22], основным фактором, тормозящим растворение железа, является монослой аморфного сульфида, появляющийся маккинавита – продукт следующей стадии процесса, не обладает высокими защитными свойствами. Со снижением рН растворимость сульфидов возрастает и в кислых растворах сульфидные пленки не образуются, хотя и в этом случае  $H_2S$  выступает в роли стимулятора коррозии [15].

Электрохимическое поведение сульфидов железа изучено в [23]. На них отмечается более низкое перенапряжение восстановления водорода по сравнению с железом, объясняемое каталитическим действием  $FeS_2$  и продуктов его твердофазного восстановления



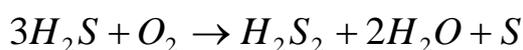
Отличительной чертой сероводородной коррозии является питтингообразование. Под слоем сульфидов железа на поверхности железа или стали образуются глубокие язвы и питтинги, в том числе и при рН выше рН сульфидообразования ( $Fe_xS_y$ ) [24]. В [25, 26] постулируется подкисление раствора в очагах локальной коррозии на углеродистых сталях в результате реакции



что исключает осаждение  $FeS$  и способствует поддержанию высокой скорости ионизации металлической подложки. Высказано предположение, что решающую роль в локализации коррозионного процесса на поверхности

углеродистой стали играет формирование пористого слоя моносulfида FeS, ограничивающего объем электролита в очаге локализации и определяющего достижение градиентов концентрации компонентов раствора между областью локального поражения и внешним раствором. Причем, в питтинге происходит защелачивание.

Нельзя списывать со счетов в условиях сероводородной коррозии и эффект растворенного кислорода. Образующиеся в его присутствии пленки продуктов окисления, внедряясь в полисульфидную пленку, дополнительно могут ее разрыхлять. Кроме того, возможно протекание реакции:



Дисульфид водорода способен быть дополнительным катодным деполяризатором, сравнимым по эффективности с растворенным кислородом. Образующаяся элементарная сера в области анодных потенциалов способна полимеризоваться и дополнительно экранировать подложку.

## 1.2. Ингибирование сероводородной коррозии стали

В работе [11] предложена следующая классификация ингибиторов коррозии:

1) Жидкофазные (нелетучие) ингибиторы, которые при любом способе введения в обрабатываемую газожидкостную систему концентрируются преимущественно в объеме жидкой фазы (воде и углеводородах) и обеспечивают необходимый уровень защиты ( $Z \geq 70-80\%$ ) поверхности металла, но не обеспечивают достаточную защиту металла в парогазовой фазе над объемом жидкости.

2) Парофазные (летучие) ингибиторы, при любом способе введения в обрабатываемую газожидкостную систему насыщающие парогазовую фазу до концентрации, достаточной для обеспечения эффективной защиты под пленкой жидкости при одновременной концентрации в жидкой фазе, недостаточной для обеспечения эффективной защиты металла в объеме.

3) Парожидкофазные (трехфазные) ингибиторы при любом способе введения в обрабатываемую газожидкостную систему самопроизвольно распределяются между коррозионно-агрессивными фазами (жидкой и парогазовой) и обеспечивают эффективную защиту необходимого уровня поверхности металла, контактирующей с каждой из них.

На сегодня большая часть промышленных ингибиторов относится к первому типу. В настоящее время не существует теории, которая позволила бы разделить ингибиторы сероводородной коррозии на летучие и нелетучие без экспериментальной оценки в лабораторных условиях. Отсутствует также теоретическая модель защитного действия трехфазных ингибиторов, которая позволяла бы прогнозировать их действие в реальных промышленных условиях.

С 70-х годов прошлого века в качестве ингибиторов сероводородной коррозии используются азотсодержащие соединения катионоактивного типа. Механизм их действия, согласно [12], объясняется адсорбцией частиц ингибитора на поверхности железа, покрытой хемосорбированными ионами  $\text{HS}^-$  с образованием поверхностного соединения  $\text{Fe}(-\text{S}-\text{R})$ , которое не может служить поставщиком протонов для катодного процесса и затрудняет анодную ионизацию металла. Авторы [16] считали, что в кислой среде катионоактивный ингибитор создает энергетический барьер за счет  $\psi_1$ -потенциала и блокирует молекулы сероводорода. И.Л. Розенфельдом было установлено, что подавление коррозии осуществляется вследствие стабилизации им тонкой пленки маккинавита [27]. Образующаяся пленка гидрофобна и обладает пониженной электронной и ионной проводимостью по сравнению с обычными сульфидами железа [25].

В [28] посредством фотоэлектронной спектроскопии и дифракционных измерений изучено формирование защитных пленок на углеродистой стали в водно-гептановой эмульсии в присутствии сероводорода и октадециламина. В присутствии ингибитора слой сульфида более аморфный. Ингибитор

адсорбируется на нем с переносом заряда от аминогруппы на субстрат. Основная масса октадециламина концентрируется в первом монослое.

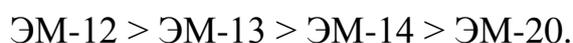
Авторами [29] сделана попытка предсказать защитное действие азот- и фосфорсодержащих ингибиторов коррозии в сероводородсодержащих средах в зависимости от их структуры. Установлено, что защитные свойства подобных ингибиторов зависят от положения в их молекулах длинноцепочечных углеводородных радикалов. Если такой радикал не связан непосредственно с атомами азота или фосфора, то защитные свойства ингибитора при определенном начальном значении углеродной цепи ( $C_3-C_4$ ) достигают некоторого предела ( $Z=90\%$ ), а при дальнейшем увеличении числа атомов углерода в цепи изменяются мало. При координации длинноцепочечного углеводородного радикала к донорным атомам азота или фосфора защитные свойства ингибитора имеют максимум при длине углеводородной цепи радикала  $C_8-C_{12}$ .

В [30] предлагается использовать третичные алифатические диамины (ТАД) с числом атомов углерода в радикале от 8 до 16 как пленкообразующие ингибиторы сероводородной коррозии. Расчеты показывают, что адсорбция таких диаминов в слабокислой сероводородсодержащей среде с коэффициентом корреляции 0,931 подчиняется изотерме Темкина при  $a = -0,42$  и  $f = 3,83$ . Дيامин внедряется в дефектную сульфидную пленку на поверхности металла, скрепляет ее микрофрагменты и придает хорошую адгезию и гидрофобность. Методом импедансной спектроскопии установлено, что с повышением концентрации ТАД снижается емкость двойного слоя и возрастает сопротивление стального электрода, что свидетельствует об образовании пленки с хорошими изоляционными свойствами. Это обуславливает высокую эффективность диамина при защите от сероводородной коррозии как в двухфазной эмульсионной системе, так и в парогазовой фазе.

В качестве активной основы промышленных ингибиторов сероводородной коррозии часто используются смеси имидазолинов с амидоаминами.

В [31] на базе ди- и полипропиленполиаминов и высших изомерных  $\alpha$ -разветвленных карбоновых кислот получен ряд гетероциклических аминокимидазолинов и их производных, которые предлагается использовать для защиты газо- и нефтепромыслового оборудования и трубопроводов в трехфазной системе: углеводород-вода-парагазовая фаза. Установлено, что ингибирующая способность модифицированных имидазолинов выше, чем немодифицированных, поскольку первые построены из звеньев различной пространственной конфигурации и координируются с поверхностью не только через аминогруппы. Защитные свойства высоки, если в молекуле аминного сырья число атомов азота не превышает 7-9. При 10 атомах азота в молекуле и выше амины в промысловых средах нерастворимы, что ведет к снижению эффективности ингибиторной защиты.

Авторами [32] синтезированы ингибиторы сероводородной коррозии серии ЭМ. Составы ЭМ-12, ЭМ-13, ЭМ-14 представляют собой смесь имидазолинов и амидов, ЭМ-20 состоит из бисимидазолинов и диамидов. Защитная эффективность данных составов исследована в среде, содержащей 50 г/л NaCl, подкисленной HCl до pH = 2-4 и насыщенной сероводородом до 25-200 мг/л [33]. По величине защитного действия ингибиторы располагаются в ряд



Наличие дополнительного имидазолинового кольца в составе молекул ЭМ-20 снижает защитный эффект. Адсорбция имидазолиновых ингибиторов происходит за счет  $\pi$ -электронов двойной связи и носит характер специфического взаимодействия. Для достижения постоянной степени заполнения необходим значительный промежуток времени.

В [34] проведен сравнительный анализ промышленных ингибиторов имидазолинового типа ИКБ-2-2, Олазол Т2П (Россия) и VCI-639 (США).

Микроскопическое исследование поверхности образцов показывает, что в имитате пластовой воды Самотлорского нефтяного месторождения и в высокоминерализованной хлоридной среде, насыщенных сероводородом, коррозия имеет локальный характер. Наблюдаются ярко выраженные язвы размером до 10-15 мм и питтинги диаметром 0,5 - 1 мм и глубиной 0,4 мм. Олазол Т2П и VCI-639 обладают «выравнивающим» действием: улучшают микрогеометрию поверхности, сглаживают микроконцентраторы напряжений и переводят растворение стали из совокупности отдельных локальных процессов в процесс равномерного растворения. С увеличением концентрации ингибиторов эффективность «выравнивания» возрастает.

Адсорбция катионоактивных имидазолинов и аминоксидов в местах концентрации напряжений приводит к подавлению локальных анодных процессов и увеличению сопротивления коррозионному растрескиванию. Кинетика адсорбции ингибиторов описывается уравнением:

$$\Delta i = A i_0 + B i_0 \ln \tau.$$

Следовательно, адсорбция ингибиторов протекает на равномерно-неоднородной поверхности, а торможение коррозионного процесса осуществляется по блокировочному механизму [35]. Адсорбция проявляется как на отрицательно, так и на положительно заряженной поверхности стали и осуществляется, по-видимому, не только электростатически, но и за счет хемосорбционного специфического взаимодействия. В интервале потенциалов -0,4 - -0,6 В адсорбция не зависит от потенциала и описывается уравнением Темкина

$$\Theta = A + B \ln C_{\text{инг}}$$

Это говорит о том, что адсорбция протекает на неоднородной поверхности стали с равномерным распределением адсорбционных центров по энергиям адсорбции.

Установлено, что VCI-639 более эффективен, чем ИКБ-2-2 и Олазол Т2П. Его защитное действие практически не меняется с повышением

температуры от 20 до 60°C и составляет 97,8% [34], хотя указанная точность представляется завышенной.

Амидоимидазолиновые ингибиторы в результате длительного хранения могут подвергаться «старению» в результате гидролиза амида и имидазолина с образованием диамидов, амидоимидазолина и амидинов [36]. Образование этих продуктов, имеющих высокую молярную массу, приводит к расслоению и выпадению осадков в промышленных продуктах, снижает растворимость ингибиторов, уменьшает критическую концентрацию мицеллообразования в водно-солевых системах, адсорбционную способность ингибитора и, следовательно, его эффективность.

Целый ряд работ посвящен исследованию оксиэтилированных аминов и товарных продуктов на их основе для ингибирования сероводородной коррозии.

В [37] исследована эффективность ряда оксиэтилированных аминов (ОЭА), диоксиэтилтриэтилентетрамина и продукта Гидразекс-79 как ингибиторов коррозии в сероводородных, углекислотных и комбинированных средах. Показано, что в присутствии сероводорода и углекислого газа катионоактивный ингибитор гидразекс-79 ускоряет трансформацию поверхностного нестехиометрического оксида, ведущие к обращению его типа проводимости, но не влияет на время достижения стационарной величины положительной ЭДС фотоэлектрической поляризации, наблюдаемой по методу Е.К. Оше. В силу стерических затруднений модифицирование поверхностного оксида не может носить абсорбционный характер с образованием систем внедрения или замещения. Адсорбированные катионы образуют поверхностный комплекс, выступающий в роли донора электронов. Возникающий поверхностный заряд препятствует выходу ионов  $Fe^{2+}$  в раствор. У молекулярных добавок ОАЭ способность выступать в качестве донора электронов ниже, в связи с чем уменьшается величина стационарной положительной ЭДС, но, в целом, картина аналогична Гидразекс-79[38].

Влияние длины углеводородного радикала и числа этоксигрупп на защитные свойства оксиэтилированных высших алифатических аминов изучено в [39]. В кислых хлоридных средах, насыщенных сероводородом и углекислым газом, увеличение длины углеводородного радикала уменьшает торможение анодной реакции. Увеличение числа этоксигрупп от 2 до 5 сказывается слабо, а дальнейшее увеличение до 14 – тормозит анодный процесс и ускоряет катодный. Все рассмотренные амины повышают предельный катодный ток, что, видимо, связано с облегчением разряда замещенных катионов аммония.

Оксиалкилированные амины образуют на покрытой сульфидами поверхности стали защитные пленки трех типов: адсорбционные, полимерные и армирующие [40]. К первому типу относятся пленки ингибитора «Альпан», который относится к классу фосфорилированных оксиалкилированных аминов и может существовать в нейтральной, катионной или анионной форме. Молекулы указанного ингибитора взаимодействуют с атомом железа на поверхности сульфидной пленки через донорный атом азота и с сульфид-анионом, образуя при этом гидросульфидные мостики с фосфорильной группой. Такая прочно адсорбированная пленка обеспечивает высокий защитный эффект ( $Z = 95-97\%$ ), но она не устойчива к абразивному воздействию вследствие своей мономолекулярности. Соли оксиалкилированных аминов и минеральных кислот (в частности, фосфорной кислоты) образуют адсорбционные полимерные пленки. Координация молекул ингибитора осуществляется за счет ориентации азота аминогруппы к атому железа, затем происходит образование полифосфатных полимерных цепей. Защитный эффект таких ингибиторов ниже (92 - 95%), но полимерные полифосфатные пленки более долговечны. При замене минеральной кислоты на высшую жирную кислоту, например, олеиновую, длинноцепочечные радикалы после координации ингибитора через аминогруппу встраиваются в структуру полисульфидов на поверхности металла и армируют ее, придавая

устойчивость к абразивному воздействию и обеспечивая высокий защитный эффект (97 - 98%).

Гафуровым Р.Р. с сотрудниками [41] изучены защитные свойства солей органических кислот оксиалкилированных аминов и механизм их действия в качестве ингибиторов сероводородной коррозии. Наилучшими защитными свойствами обладают соли олеиновой кислоты ( $Z_{до}97\%$ ). Образование защитной пленки происходит в 2 стадии. На первой стадии ингибитор заполняет поверхность, образуя сплошную пленку, затем на поверхности этой пленки формируется второй полимолекулярный барьерный слой. Первый слой является продуктом взаимодействия соли с сульфидной пленкой, второй образован депротонированными молекулами, способными восполнить убыль ингибитора в адсорбционном слое, что обеспечивает высокий защитный эффект. Длинноцепочечный остаток олеиновой кислоты способствует образованию полимолекулярного слоя. Ингибитор на основе уксусной кислоты образует на поверхности металла однослойную защитную пленку. Это обеспечивает высокие защитные свойства ( $Z_{порядка}97\%$ ), однако такая пленка легко разрушается. Ингибитор на основе салициловой кислоты образует рыхлую и неоднородную пленку с низкими защитными свойствами ( $Z_{не} более 53\%$ ).

Наличие двух слоев защитной пленки подтверждается данными рентгеноэлектронной спектроскопии [42]. В тонком слое наблюдается химическое взаимодействие ингибитора с поверхностью. В толстом слое регистрируется сигнал от свободных молекул в составе микромицелл. Разность между этими сигналами составляет около 4 эВ. Формирование таких пленок на поверхности происходит в течение 15 - 18 часов при рабочих концентрациях ингибитора 10 - 50 мг/л.

В [43] исследован механизм защитного действия азотсодержащих органических ингибиторов катионного типа, относящиеся к коллоидным ПАВ с дифильной структурой, способствующих мицеллообразованию в системе нефть/электролит. Адсорбционно-активная часть ПАВ, содержащая

атом азота, образует хемосорбционные связи с металлической поверхностью. На этом первом гидрофобном слое адсорбируются частицы ингибитора с обратной ориентацией гидрофильных молекул. При адсорбции ингибитора из углеводородного раствора на поверхности металла образуется защитная пленка, структура которой соответствует строению пластинчатой мицеллы с уже сольбилизованным внутри углеводородом, что повышает ее экранирующую способность. Возникновение на поверхности металла фазовой пленки из ориентированных молекул ингибитора обеспечивает относительно длительный эффект последствия.

Авторами [44] исследована защитная способность соединений ряда триазолов по отношению к углеродистым сталям в хлоридных водных растворах с высокой концентрацией сероводорода. Лучшие защитные свойства проявляет 3-N,N-добензиламино-1,2,4-триазол (ДБАТ), содержащий основную третичную аминогруппу и гидрофобные алкильные радикалы, которые усиливают поверхностную активность ингибитора. Это соединение уже при концентрации 25 мг/л защищает углеродистую сталь 70С2ХА. Поляризационные измерения показывают, что ДБАТ относится к ингибиторам смешанного типа, но в большей мере замедляет анодное растворение железа.

В [45] в качестве ингибиторов коррозии и наводороживания стали в солянокислых средах, содержащих сероводород и углекислый газ, предложены фенольные основания Манниха (ФОМ), которые представляют собой оксиэтилированные продукты конденсации изонилфенола с тетраметилдипропилентриамином. Исследованы составы: ФОМ 9 (не содержит оксиэтилированных групп) и ФОМ 9-20 (содержит 20 оксиэтилированных групп). Показано, что эффективность ФОМ 9-20 при торможении коррозии и замедлении парциальных электродных реакций несколько выше, что обусловлено наличием оксиэтилированных групп, имеющих в составе атомы кислорода, которые стимулируют адсорбцию. Установлено, что в области изученных концентраций адсорбция ФОМ 9 и

ФОМ 9-20 в солянокислых растворах, как в присутствии  $H_2S$  и  $CO_2$ , так и без них, подчиняется изотерме Темкина. При торможении коррозионного процесса для ФОМ 9 преобладает влияние  $\psi_1$ -эффекта, а для ФОМ 9-20 – эффекта блокировки, что связано с большими размерами его молекул.

Работа [46] посвящена исследованию ингибирующего действия арилоксикарбонилметилизохинолинийхлоридов. Наилучшую защиту обеспечивают соединения с 10 атомами углерода в алкильном радикале фенольной группы. Соединения с меньшим числом атомов недостаточно гидрофобны, а с большим – малорастворимы в коррозионной среде. Декафеноксикарбонилметилизохинолинийхлорид относится к ингибиторам катодного типа и достаточно эффективен при концентрации более 15 мг/л, т.к. в этом случае происходит образование плотного адсорбционного слоя на поверхности металла.

Авторами [47] проведена оценка эффективности ингибирования коррозии стали Ст3 оксиалкилированными алкилфенолформальдегидными смолами (ОЭАФФС) в средах, содержащих сероводород и кислород. Наибольшую эффективность показали реагенты с относительно небольшой молярной массой гидрофобного фрагмента молекулы, полученные в присутствии щелочного катализатора. В условиях, моделирующих реальную систему пластовая вода/нефть, ОЭАФФС оказались достаточно эффективны ( $Z = 95\%$ ), за счет образования экранирующей пленки и некоторого замедления катодного процесса.

В [48] исследована структура защитных пленок, образуемых фосфорилированными ортометиламинофенолами на поверхности стали Ст3. С помощью электронной микроскопии и ИК-спектроскопии показано, что указанные ингибиторы ведут себя как полидентатные лиганды по отношению к ионам железа (II) на поверхности металла. Основным центром координации является донорный атом азота. Дополнительная координация осуществляется через фосфорильную и оксигруппы. Координация ингибитора на поверхности определяется длинноцепочечными

углеводородными радикалами в фенильном кольце и при фосфоре фосфорильной группы. Ингибиторы, содержащие длинноцепочечный углеводородный радикал в фенильном ядре, обладают высокой способностью образованию мицелл в растворе, которые на поверхности формируют плотный мономолекулярный слой. Наличие длинноцепочечного углеводородного радикала при фосфорильной группе приводит к способности молекул легко формироваться в микромицеллы на поверхности стали. Химически связаны с поверхностью только молекулы ингибитора, образующие первый хемосорбционный слой.

Авторами [49] на основе хлорметилированных алкилбензолов и алкилфеноксимонохлорацетатов и их оксиэтилированных производных синтезированы соли на основе пиридина и хинолина, которые предложены в качестве эффективных ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии. Данные ингибиторы содержат в составе органический катион, который в сероводородсодержащей среде взаимодействует с промежуточным поверхностным комплексом  $\text{Fe}(\text{HS}^-)_{\text{адс}}$  с образованием прочного образования, не способного предоставлять протоны для катодного процесса и затрудняющего анодную реакцию. В углекислотной среде возможна конкурентная адсорбция входящих в состав исследуемых соединений анионов и ионов  $\text{OH}^-$ . При этом образуется пленка фосфорсодержащих анионов, которая блокирует комплекс  $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$  и затрудняет протекание анодного процесса. Установлено, что наилучшими защитными свойствами обладает додекафенокси[додека(этиленокси)]фосфорилхинолиновая соль, на основе которой синтезирован ингибитор серии СНПХ.

В [50] показана принципиальная возможность использования четвертичных аммонийных соединений (ЧАС) для защиты стали от сероводородной коррозии. Отмечается повышение эффективности защиты с ростом температуры, что авторы связывают с улучшением адсорбционной способности четвертичных аммонийных солей. Зависимость эффективности ингибиторной защиты от химической структуры ЧАС, синтезированных из

вторичных и третичных аминов по реакции с хлористым бензилом, в первом приближении, может быть описана на основе принципа линейности свободных энергий с помощью  $f$ -констант гидрофобности заместителей и  $\sigma^*$ -констант Тафта, учитывающих полярные свойства заместителей [51]. Полученные зависимости свидетельствуют о положительном влиянии электроноакцепторных заместителей, так как при увеличении эффективного положительного заряда на реакционном центре органического катиона усиливается его взаимодействие с отрицательно заряженной поверхностью стали. Лучшими защитными свойствами обладают ЧАС-8 и ЧАС-9, характеризующиеся наибольшей гидрофобностью заместителей. В то же время они достаточно хорошо растворимы в воде, что обусловлено наличием катиона, повышающего гидрофильность. Это делает применение ингибиторов на основе ЧАС более перспективным в отличие от других водорастворимых ингибиторов сероводородной коррозии, которые при введении гидрофобных заместителей утрачивают растворимость в воде и преимущественно переходят в углеводородную фазу. Кроме того, ингибиторы ЧАС-8 и ЧАС-9 способны замедлять наводороживание, сохраняя при этом остаточную пластичность стали на 85-95%.

Одним из наиболее эффективных ингибиторов сероводородной коррозии, относящихся к классу ЧАС, является катамин АБ (алкилдибензиламмоний хлорид). Посредством РФЭС установлено, что катамин АБ образует мономолекулярный слой на наноразмерной пленке сульфида железа, который препятствует растворению стали и дальнейшему росту сульфидной пленки [52]. Эффективность ингибитора возрастает с увеличением концентрации самого катамина АБ и сероводорода. Перемешивание системы облегчает защиту и позволяет использовать низкие концентрации ингибитора (5-50 мг/л). В деаэрированной среде НАСЕ защитные свойства сохраняются и при повышении температуры до 60°C. Высокая адсорбционная способность ингибитора обеспечивает эффект «последствия» защиты [53].

Кузнецовым Ю.И. с сотрудниками [54] предложено использовать в качестве ингибиторов сероводородной коррозии основания Шиффа. Установлены зависимости эффективности защиты стали от химической структуры азометинов и pH среды. В двухфазных системах значения  $Z$  выше при слабощелочной реакции среды ( $\text{pH} = 8,4$ ) и с увеличением гидрофобности *N*-этанолбензилидениминов сначала возрастает, но затем может снижаться из-за уменьшения эффективной концентрации ингибитора в водной фазе. В агрессивном водном растворе с  $\text{pH}=6$  эффективность водорастворимых *N*-этанолбензилидениминов линейно возрастает с увеличением электронодонорных свойств заместителей в бензольном ядре, характеризуемых  $\sigma^{\text{H}}$ -константами Вепстера. В растворе с  $\text{pH} = 8,4$  преобладают молекулы ингибитора, которые благодаря свободной электронной паре на азоте более склонны к хемосорбции на стали, чем катионы, которые адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности стали за счет электростатического взаимодействия. С учетом этих данных разработан эффективный водорастворимый ингибитор сероводородной коррозии ИФХАН-62, который замедляет обе электрохимические реакции на стали в сероводородной среде, в том числе и содержащей  $\text{CO}_2$ , и обладает значительным эффектом последействия.

Структура поверхностной пленки при сероводородной коррозии стали в газовой фазе и механизм ингибирования сероводородной коррозии трибутиламином исследованы Кузнецовым Ю.И. и Кашковским Р.В. методом РФЭС [55]. Установлено, что основными продуктами коррозии являются пирит и сульфид железа. Трибутиламин, выбранный в качестве летучего ингибитора коррозии, адсорбируется непосредственно на сульфиде железа. В присутствии ингибитора уменьшается количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности сульфида, что объясняется гидрофобными свойствами ингибитора. При этом происходит подщелачивание амином поверхностной пленки влаги, что увеличивает содержание гидроксид-ионов. Трибутиламин адсорбируется, образуя монослой на пленке сульфида, имеющей высокую

шероховатость, встраивается в его структуру, накапливаясь в порах и трещинах, вызванных внутренними напряжениями при росте пленки. В результате формируется прочная многослойная пленка, в состав которой входят полисульфиды железа, образующиеся на поверхности стали в присутствии ингибитора.

В [56] рассмотрена возможность повышения эффективности летучих ингибиторов сероводородной коррозии на основе азометинов путем создания композиций синергетического действия. В качестве добавок к водорастворимому и нетоксичному ЛИК ИФХАН-61 выбраны уротропин, ингибитор кислотной коррозии ИФХАН-54 и алифатический амин А. Добавление уротропина снижает защитные свойства композиции в парогазовой фазе, поскольку уменьшается парциальное давление паров ЛИК над раствором. Введение «амин А» увеличивает эффективность защиты, а разработанный на основе этой смеси ингибитор ИФХАН-61М как в жидкой, так и в парогазовой фазе превосходит в этом отношении и ИФХАН-61 и его смесь с амином. Наиболее высокий защитный эффект в парогазовой фазе проявляет композиция ИФХАН-61-54, которая практически полностью предотвращает коррозию стали в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ .

Принципиальная возможность повышения эффективности ингибиторной защиты путем создания смесей контактных и летучих ингибиторов сероводородной коррозии показана в [57]. Изучены композиции известного летучего ингибитора коррозии ИФХАН-118 с ЧАС, алифатическим амином ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ ) и дифенилгуанидином. Лучшую защиту сталей при концентрации сероводорода 2 г/л показывает смесь ИФХАН-118 с ЧАС при соотношении 2:1, несколько хуже смесь ИФХАН-118 с амином. При концентрации 0,19 ммоль/л налицо синергетическое действие компонентов смеси при защите стали от сероводородной коррозии и наводороживания в жидкой фазе. В газопаровой фазе амин способен усилить действие ИФХАН-118, но для формирования устойчивых адсорбционных пленок требуется длительное время (более 5 суток). Защитные пленки,

образованные на стали 70С2ХА в ингибирующих составах дифенилгуанидин + ЧАС и ИФХАН-91 + ЧАС, после 24 ч испытаний обладают эффектом последствия и сохраняют  $Z_{на}$  уровне 92-96% [58].

В [59] сформулирован принцип получения комбинированных ингибиторов коррозии, эффективных в системе нефтепродукт/вода, за счет включения в их состав ПАВ хемосорбционного и экранирующего действия. Экранирующий малополярный компонент вытесняет воду с поверхности металла, а на освобожденных местах происходит хемосорбция другого сильно полярного компонента ингибитора. В результате образуются прочные защитные пленки типа «сэндвича».

Авторами [60] исследованы комбинированные ингибиторы, содержащие фосфаты, полифосфаты, адипиновую кислоту и гексацианоферрит калия. Гексацианоферрит действует синергетически по отношению к смеси фосфорной кислоты и адипината натрия. В водных растворах хлорида натрия наиболее эффективны две трехкомпонентные добавки, содержащие 2%  $H_3PO_4$  и 0,5 и 1% гексацианоферрита калия (ингибитор «С-5Н»), которые могут быть использованы для защиты водоводов пластовых и сточных вод нефтепромыслов.

В настоящее время для исследования строения и свойств сульфидных пленок на стали в присутствии ингибиторов активно применяется электрохимическая импедансная спектроскопия [61, 62, 63, 64, 65].

Для анализа годографов импеданса большинство авторов используют модифицированную схему Кеддам (рис. 1) [66, 67, 68].

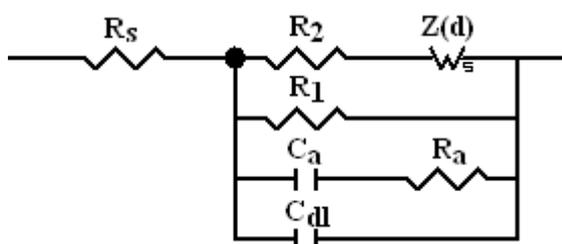


Рис. 1.1. Модифицированная схема Кеддам [66].

В ней  $R_s$ - сопротивление раствора электролита,  $C_{dl}$ - емкость двойного электрического слоя,  $R_1$ - сопротивление переноса заряда в анодном процессе,

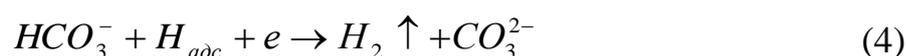
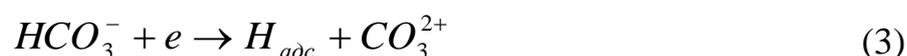
$C_a$ ,  $R_a$ - емкость и сопротивление адсорбции промежуточных соединений анодной реакции. Катодному процессу отвечает последовательное соединение сопротивления переноса заряда  $R_2$  и диффузионного импеданса  $Z_D$ .

Большинство органических ингибиторов коррозии формирует на стали пленку с сопротивлением порядка  $10 \text{ Ом/см}^2$ , а емкость ДЭС составляет примерно  $1 \text{ мкФ/см}^2$ . Высокая защита характеризуется стабильным четким пиком в высокочастотной части диаграммы Боде (10-100 кГц). Отсутствие такого пика при эффективной защите указывает на образование очень тонкой или электропроводящей пленки. Низкая защитная способность определяется по малой стабильности пика при высоких частотах, сдвигу низкочастотного пика частотной зависимости угла сдвига фаз в область частот тока меньше 10 Гц, появлению промежуточного пика на диаграмме Боде, присутствию непостоянных изменений в поляризационном сопротивлении [69].

### 1.3. Углекислотная коррозия стали

Применительно к нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей промышленности углекислотная коррозия выделилась в самостоятельную проблему сравнительно недавно. Согласно [70, 71], рассматриваются две группы механизмов реакции с участием доноров протонов в качестве деполяризаторов в процессе углекислотной коррозии.

Гомогенный многоступенчатый К1:



в котором стадии (3) и (4) протекают с соизмеримыми скоростями. В (5) образуется, а в (6) расходуется неадсорбирующаяся частица (очевидно, находящаяся в двойном электрическом слое).

Образование  $N_{адс}$  в (3) указывает, что  $CO_2$  может быть стимулятором наводороживания. Этот эффект снижается по мере роста скорости процесса (4). В принципе, катодное восстановление любых доноров протонов, в том числе и по (6), способствует наводороживанию металлов. Однако, если скорости этих процессов невелики и лимитируют скорость реакции в целом, то степень заполнения поверхности  $N_{адс}(\theta_H)$  также мала, как и поток водорода в металл [72]. Переход к замедленной стадии (7) вызывает резкий рост  $\theta_H$  и наводороживания металла. Но этот эффект требует экспериментального подтверждения.

В целом, наличие трех последовательных стадий (3), (4) и (7), протекающих с соизмеримыми скоростями, на наш взгляд крайне усложняет вывод кинетического уравнения процесса, его экспериментальную проверку и в целом, доказательство достоверности механизма К1. Второй – гетерогенный механизм К2 [70, 72] включает следующие последовательные стадии:



Подобная схема с лимитирующей реакцией (9) говорит, что скорость по К<sub>2</sub>, контролируемая химическим процессом десорбции  $H_2CO_3$ , не должна зависеть от потенциала, что маловероятно. Скорее, лимитирующей является некая другая стадия суммарного процесса К2. Этот механизм не закончен химически, так как не учитываются все маршруты  $H_{SOLV}^+$ . Сторонники К1, в

частности, [73, 74, 75], принимают, что деполяризаторами служат  $H_{SOLV}^+$  объема раствора и продукты диссоциации  $H_2CO_3$ , находящиеся в приэлектродном слое.  $H_2CO_3$  играет роль буфера для  $C_{H_3O^+}$  [76].

По К2 гидратация  $CO_2$  идет на поверхности металла, что с учетом соотношения  $C_{CO_2} / C_{H_2CO_3} = 296$  в атмосфере раствора, представляется весьма вероятным. По [77, 78] возможны процессы:



а при достаточном  $P_{CO_2}$  имеет место превращение



В целом, суммарный катодный ток равен сумме токов восстановления

$$i_k = i_{H_2CO_3} + i_{HCO_3^-} + i_{H_3O^+} + i_{H_2O} + i_{O_2} \quad (16)$$

Последнее слагаемое правой части уравнения (16) характерно для необескислороженных сред.

Для синтетической пластовой воды Самотлорского месторождения в [81] получена величина катодного Tafel'а наклона  $V_k$ , равная 0,115 – 0,128 В ( $P_{CO_2} = 10^3 - 10^5$  Па,  $C_{HCO_3^-} = 90 \div 600$  мг/л,  $C_{Cl^-} = 17$  г/л, рН=6,5±1,0, t = 50°C),  $dE_k \setminus dpH$  и  $d \lg i_k \setminus dpH$  однозначно не соответствовали теории замедленного разряда или замедленной рекомбинации. По [81], при  $P_{CO_2} \sim 10^6$  Па рН ~ 3.3 и с дальнейшим увеличением  $P_{CO_2}$  не снижается, а скорость коррозии возрастает вплоть до  $5 \cdot 10^6$  Па [82], в связи, с чем принято, что (10) вносит основной вклад в суммарный катодный ток. Соответственно

$$i_k = K_1 [H_2CO_3]^n \exp[-E/RT]$$

Т. к.

$$[H_2CO_3] = k_{\Gamma} P_{CO_2},$$

то имеем

$$i_k = k P_{CO_2}^n \exp[-E/RT]$$

или

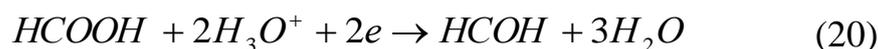
$$\lg i_k = const + \frac{E}{2,3 \cdot RT} + n \lg P_{CO_2} \quad (17)$$

Экспериментально получено [56]

$$\lg K = 6,467 - \frac{1710}{273,2 + t} + 0,67 \lg P_{CO_2} \quad (18)$$

В последнем уравнении  $K$ , г/м<sup>2</sup>ч в условном пересчете на мм/год,  $P$  – МПа. Уравнение (18) удовлетворительно описывает экспериментальные данные при  $P_{CO_2} \geq 1,0$  МПа и  $t \leq 140^\circ\text{C}$  [83].

Согласно [84], катодный процесс складывается из следующих последовательных стадий:



Однако, в этом случае отсутствует  $H_{адс}$  и  $CO_2$  не может выступать в роли стимулятора наводороживания, да и участие в нем 8-ми электронов маловероятно.

Рассмотрим кинетику анодной реакции в синтетической Самотлорской воде. В этом случае  $B_a = 0,10 \pm 0,01$  и  $d \lg i_a / d \lg C_{OH^-} = \sim - 0,7$ . С учетом равенства  $i_a = i_k$  (при потенциале коррозии) в [81] получено:

$$E_{кор} = E_{кор}^0 - \frac{B_a B_k}{B_a + B_k} m pH + \frac{B_a B_k}{B_a + B_k} n \lg P_{CO_2}$$

$$E_{кор}^0 = \frac{B_a B_k}{B_a + B_k} \left( \frac{n \Delta H}{2,3 RT} + \lg \frac{K_k G_0^n}{K_a K_W^m} \right)$$

$$\lg i_{кор} = const + \frac{E_{кор}^0}{B_a} m \lg K_W + \frac{B_a}{B_a + B_k} m pH + \frac{B_k}{B_k + B_a} n \lg P_{CO_2}$$

Приняв  $B_a = 0,20$  В;  $B_k = 0,12$  В;  $m=0$ ;  $n=0,67$ ,  
имеем:

$$\lg K_{кор} = const_1 + \frac{const_2}{273,2 + t} + 0,32 pH + 0,365 \lg P_{CO_2}$$

Эксперимент приводит к уравнению

$$\lg K_{\text{кор}} (\text{мм/год}) = 3,996 + \frac{1730}{273,2 + t} + 0,32\text{pH} + 0,365 \lg P_{\text{CO}_2} \quad (P_{\text{CO}_2} \text{ в МПа}),$$

которое справедливо в условиях:

$$10 <^{\circ}\text{C} < 60; 5,4 \leq \text{pH} \leq 7,6; 10^{-3} < P_{\text{CO}_2} < 10^{-1} (\text{МПа}), C_{\text{HCO}_3^-} > 85 (\text{мг/л}) < 600,$$

наиболее характерных, по [81], для Нижневартковского региона.

Перейдем к рассмотрению особенностей ингибирования углекислотной коррозии в условиях образования осадков солей. Согласно [85], при  $\text{pH} = 5,3 \div 6,4$  признаки осадкообразования (сталь 40) в виде темных пятен ( $0,1 - 0,5 \text{ см}^2$ ) проявляются в первые  $0,5 - 1,5$  ч от начала коррозии. В последующие  $1 - 2$  ч. осадок покрывает всю поверхность (состав раствора, г/л:  $17,0 \text{ NaCl}$ ,  $0,14 - 0,20 \text{ CaCl}_2$ ,  $0,2 \text{ MgCl}_2$ ,  $0,1 - 0,8 \text{ NaHCO}_3$ ). Однако, в  $2 - 5\%$  опытов поверхность остается чистой, а величина  $K = 0,655 \pm 0,068 \text{ г}/(\text{м}^2\text{ч})$  независимо от значения  $\text{pH}$ . Особенности процесса в условиях осадкообразования:

- значительный разброс  $K_i$  при  $\text{pH} = \text{const}$ .

- величина разброса мало зависит от  $C_{\text{HCO}_3^-}$ .

- в определенном диапазоне  $\text{pH}$  ( $5,6 - 6,7$  при  $C_{\text{HCO}_3^-} = 90 \text{ мг/л}$ ) и  $6,3 - 6,7$

(при  $C_{\text{HCO}_3^-} = 450 \text{ мг/л}$ ) наблюдается  $K_{\text{max}}$ . Пленка ( $\times 800$ ) имеет чешуйчатый характер с одинаковой структурой в поперечном срезе и с кристаллической структурой высокой симметрии. В оксидном слое образцов идентифицированы (ДРОН – 3М, Со ( $K_{\alpha}$ )) –  $\text{Fe}_3\text{C}$ , вероятно  $\text{FeCO}_3$  (сидерит), и третья фаза, предположительно суперпозиция структур: вюститита ( $\text{FeO}$ ), магнехимита ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и магнетита ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Кроме того, имеется фаза, названная коррозитом ( $\text{FeO} \cdot \text{FeCO}_3$ ). С ростом  $C_{\text{HCO}_3^-}$  облегчается образование как сидерита, так и смешанной фазы. Толщина пленок  $2 - 20 \text{ мкм}$ . Согласно [77, 86], образование коррозита ускоряет процесс коррозии в

1,2 – 1,9 раза. Соответственно  $E_{\text{кор}}$  снижается на 0.04 В. Ингибитор СНПХ – 4320 обеспечивает приемлемую общую скорость коррозии (даже при 10 мг/л), равную 0,25 г/(м<sup>2</sup>ч), независимо от наличия осадка. Z составляет 78 ÷ 90%. СНПХ – 6011Б на чистой и покрытый осадком поверхности стали обеспечивает Z – 92 ÷ 95 %, СНПХ – 63–1 – 88...92%. Коррексит–7798 – 80%. Вместе с тем, в ряде случаев комбинированные органические ингибиторы коррозии защищают чистую поверхность стали слабее, чем покрытую солевым осадком.

Следует отметить, что сегодня как никогда остро стоит вопрос о прогнозировании углекислотной коррозии в условиях осадкообразования. Это обусловлено, в частности, тем, что каждый год происходит более 3000 отказов трубопроводов – систем сбора нефти [73]. Для самотлорского месторождения за счет поражения в результате внутренней коррозии ВНИИГАЗом предложена классификация газоконденсатных систем по коррозионной агрессивности как функции  $P_{CO_2}$  [87]:

1. К малоагрессивным отнесены системы с  $P_{CO_2} < 2 \cdot 10^5$  Па.
2. К высокоагрессивным – с  $P_{CO_2} > 2 \cdot 10^5$  Па.

Согласно рекомендациям института нефтяных систем США [87]:

1. Коррозионно неопасны системы – с  $P_{CO_2} < \sim 5 \cdot 10^4$  Па;
2. Система со средней скоростью коррозии реализуется при  $P_{CO_2} = \sim 5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$  Па;
3. С высокой скоростью коррозии – при  $P_{CO_2} > 2 \cdot 10^5$  Па.

Согласно [73], скорость углекислотной коррозии трубопроводов зависит, прежде всего, от  $C_{HCO_3^-}$  и величины pH. Причем, необходимо использовать пробы на pH непосредственно в трубопроводе, так как в лаборатории из-за разгазирования (термин авторов) пробы (за счет выделения  $CO_2$ )  $\Delta$  pH (в сторону завышения) составляет 0,3 – 0,8 единицы.

По [88], при определенном сочетании  $t$ ,  $P_{CO_2}$  и химического состава водной фазы, в трубопроводах возможно осаждение не только коррозита, но и  $CaCO_3$ . Сложный осадок из этих компонентов стимулирует углекислотную коррозию еще сильнее, чем коррозит. Причем, действительна зависимость

$$K = 1,256 + 0,24([Ca^{2+}] - 1,025) ; [Ca^{2+}], \text{ г/л,}$$

справедливая для интервала

$$0,05 < [Ca^{2+}] < 2,00 \text{ г/л.}$$

При наличии углеводородной фазы, которая всегда присутствует в трубопроводах, интенсивность углекислотной коррозии возрастает в 1,5 – 2,5 раза. Следует отметить, что при длительных сроках эксплуатации трубопроводов в условиях углекислотного воздействия коррозия сосредотачивается на ограниченной площади трубы и там значительно превышает среднюю. Как правило, общее утонение стенок трубопроводов, эксплуатируемых 6 – 10 лет, невелико; с каждым последующим годом увеличивается лишь число сквозных язв и свищей [73]. Принципиально важно, что скорость коррозии, оцениваемая в лабораторных условиях, как правило, существенно выше, чем в эксплуатационных [89]. Это обычное явление, по мнению авторов, обусловлено следующим:

- присутствие углеводородной фазы снижает скорость коррозии в ингибированной среде. Так, в присутствии 50 мг/л СНПХ – 6011Б введение 10 об % авиационного керосина снижает эту величину в синтетической пластовой воде до 0,09 – 0,13 г/м<sup>2</sup> ч.

- технология рассредоточенной подачи ингибитора через скважины, широко применяемая на Самотлорском месторождении [89], обеспечивает кратковременное повышение рабочей концентрации в 2 – 5 раза в течение 3–8 сут., что недостаточно. Поэтому формирование защитной пленки происходит при

$$C_{\text{инг}} \gg C_{\text{инг,раб}}$$

Вместе с тем, согласно [90], плотная упаковка ингибитора с  $\theta_{инг} \approx 1$  проницаема для переноса заряда, поэтому  $Z \neq 100\%$ . Другой причиной  $Z < 100\%$  при  $\theta_{инг} \approx 1$  является включение молекул замедлителей в состав промежуточного адсорбционного комплекса с условной формулой  $MeInh$ , который с меньшей скоростью, но все же переходит в раствор.

Так же, как и в работе [85], в [89] указывается на большой разброс экспериментально определяемых величин  $K_i$  в результате появления на корродирующей поверхности продуктов окисления металла. Повышение  $C_{Ca^{2+}}$  ( $5 \cdot 10^{-2} - 30$  г/л) увеличивает скорость коррозии стали 40 ( $P_{CO_2} = 1,01 \cdot 10^5$  Па,  $C_{CO_3^{2-}} = 540 \pm 30$  мг/л,  $t = 50 \pm 2^\circ C$ ,  $\omega = 2800$  об/мин, магнитная мешалка), причем действительно уравнение.

$$K = 1,119 + 0,209 (C_{Ca^{2+}} - 1,025) / 0,975, C_{Ca^{2+}}, \text{г/л}, [K] - \text{г}/(\text{м}^2\text{ч})$$

Зависимость  $K$  от  $C_{Cl^-}$  проявляется лишь в интервале содержания хлорид-ионов 6 – 8 г/л. Причем, возможно как увеличение, так и уменьшение величины  $K$ . В целом, по лабораторным данным, стимулирующий эффект хлорид – ионов установить не удается.

#### 1.4. Ингибирование углекислотной коррозии стали

Исторически сложилось, что для ингибирования углекислотной коррозии применяются ингибиторы сероводородной коррозии, что не всегда оправдано.

В [91] показано, что в электролитах, содержащих углекислый газ, такие ингибиторы атмосферной и сероводородной коррозии стали, как Д-4-3, N,N-диэтиламино-2-метилбутанон-3 или N,N-диэтиламиноэтанол, неэффективны. Увеличение рН в присутствии аминов не приводит к замедлению коррозии, наоборот, в широком интервале концентраций наблюдается стимулирование коррозии, поскольку амины, адсорбируясь на поверхности металла, препятствует образованию защитной карбонатной пленки, но сами не способны замедлить коррозию. В присутствии Д-4-3

коррозия приобретает локальный характер. Более гидрофобные амины (октиламин и его высший гомолог амин А) могут значительно снизить коррозию стали в углекислых растворах при достаточно больших концентрациях (16 г/л и 8 г/л соответственно). На их основе разработаны составы ИФХАН-72 и ИФХАН-74, обладающие высокой пассивирующей способностью. ИФХАН-72 (2 г/л) проявляет блокирующее действие и способен повышать эффективную энергию активации растворения металла. Кроме того, его проникающая способность достаточна, чтобы защищать сталь, покрытую продуктами коррозии. ИФХАН-74 эффективен при меньших концентрациях (0,25 г/л), чем ИФХАН-72, но способен эмульгировать углеводороды в воде и менее летуч, что не позволяет использовать его для защиты стали от углекислотной коррозии в газовой фазе.

Низшие амины и аминок спирты широко используются для защиты стали от углекислотной коррозии. Их влияние определяется не только регулированием рН среды, но и адсорбцией на стали [72]. В связи с этим в [92] изучена адсорбция моноэтаноламина из газовой фазы на поверхности железа в атмосфере углекислого газа ( $P(\text{CO}_2) = 1$  атм.). Условия формирования адсорбционных слоев моноэтаноламина и других ЛИК влияют на защитные свойства образующейся пленки. Согласно данным Фурье-ИК-спектроскопии, после выдержки естественно окисленной поверхности железа в атмосфере  $\text{CO}_2$  наблюдаются полосы молекулярно адсорбированного газа, а также моно- и бидентатно координированного карбонат-иона. При адсорбции моноэтаноламина на поверхности железа обнаруживаются соли аммония. При адсорбции моноэтаноламина из углекислотной атмосферы регистрируются полосы поглощения, характерные для карбаматных соединений. Если же образец сначала выдерживать в атмосфере чистого  $\text{CO}_2$ , а затем адсорбировать на нем моноэтаноламин, то признаков образования карбаматов нет. Кроме того, исчезает полоса поглощения молекулярно адсорбированного диоксида углерода и обнаруживаются полосы, которые

предположительно относят к адсорбированному монооксиду углерода, либо карбонильному комплексу, либо органическому карбонату.

Авторами [93] исследовано защитное действие алифатических карбоновых кислот по отношению к углекислотной коррозии стали в жидкой и газовой фазах. В отличие от ингибиторов аминного типа карбоновые кислоты не ускоряют коррозию стали в жидкой фазе при низких концентрациях ингибитора. Эффективность ингибиторов карбоксилатного типа возрастает с увеличением их гидрофобности. Высокая адсорбционная способность позволяет замедлять как анодную, так и катодную реакции на стали. Однако зависимость защитного эффекта от концентрации кислоты проходит через максимум, что обусловлено понижением рН раствора в присутствии ингибитора. Показано, что среди изученных карбоновых кислот наиболее эффективным ингибитором углекислотной коррозии является лауриновая. Она достаточно летуча, чтобы использоваться в качестве ЛИК. Каприловая кислота в концентрации 3,7 ммоль/л ингибирует растворение стали в температурном интервале 30-100°C и повышает эффективную энергию активации коррозионного процесса.

В [94] проведен сравнительный анализ эффективности лауриновой кислоты, летучего ингибитора сероводородной коррозии ИФХАН-61 (N-содержащее основание) и композиционных ЛИК (ИФХАН-74М и ИФХАН-75, включающих N-содержащие основания и алкилкарбоксилаты) в многофазных системах. Показано, что ИФХАН-61, как более летучее соединение, эффективнее лауриновой кислоты в парогазовой фазе, но уступает ей в жидкой. Композиционные ЛИК способны замедлять коррозию при наиболее низких концентрациях и существенно замедляют обе электрохимические реакции на стали в углекислотных средах.

Предложено использовать для борьбы с углекислотной коррозией эффективные и экологически более безопасные ингибиторы серии КРЦ (КРЦ-А и КРЦ-3) [95]. По результатам трехлетних промышленных испытаний на месторождениях с различной минерализацией пластовых вод и

обводненностью нефти, подтверждено, что применение ингибиторов серии КРЦ в условиях нефтяных и газоконденсатных скважин с большим содержанием  $\text{CO}_2$  позволяет организовать эффективную защиту от углекислотной и локальной коррозии. Данные составы более эффективны на прокорродировавшей поверхности, чем на «чистой», и обладают значительным эффектом последействия (30 дней). Кроме того, они достаточно дешевы, устойчивы при длительном хранении и менее токсичны, чем азотсодержащие ингибиторы [95].

В [96] изучена способность ряда ингибиторов серии «АМДОР», эффективных в комбинированных средах, замедлять коррозию в присутствии углекислого газа. В отсутствие сероводорода эффективность данных композиций невысока (наибольший защитный эффект (79%) у состава АМДОР-ИК-4Г при концентрации 200 мг/л). Однако эта добавка в углекислотной обескислороженной среде стимулирует процесс наводороживания стали.

Введение в коррозионную среду ингибиторов аминного типа способствует образованию на стали защитных пленок типа сидерита за счет регулирования рН среды. Эффективность ингибитора как в жидкой, так и в газовой фазе определяется не только его способностью влиять на формирование защитных карбонатных пленок, но и на их устойчивость. В этом отношении эффективны первичные алифатические амины: октиламин, амин А и их производные ИФХАН-72 и ИФХАН-74. При этом более высокая летучесть не является определяющим фактором, т.к., например, октиламин более летуч, но менее эффективен в газовой фазе, чем его более гидрофобный гомолог амин А. Увеличение гидрофобности алифатических аминов и их направленное модифицирование повышают защитную эффективность этих составов в парогазовой углекислотной среде и в условиях периодического смачивания [97].

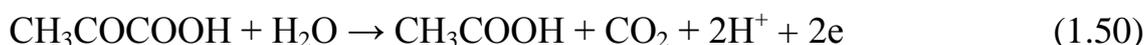
В [98] для ингибирования коррозии в водных углекислотных средах предложены хлористоводородные комплексы имидазолинов нафтеновых

кислот, обладающие структурой четвертичных аммониевых солей (ЧАС). В 1%-ном водном растворе NaCl, насыщенном CO<sub>2</sub>, при концентрации активного начала такого ингибитора 20 мг/л защитное действие достигает 99%.

Авторами [99] исследовано защитное действие аминовых солей нитроновой кислоты при углекислотной коррозии стали. Установлено, что с увеличением углеводородного радикала от C<sub>8</sub> до C<sub>16-18</sub> защитный эффект резко возрастает. Например, нитронаты на основе октена-1 стимулируют углекислотную коррозию, а продукты на основе додецена-1, тетрадецена-1 и смеси α-олефинов C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> ингибируют ее с Z > 98%. Установлено также, что при разветвленном строении радикала защитный эффект резко уменьшается, поскольку такие молекулы не могут сформировать на поверхности металла плотный слой. Поэтому при создании ингибиторов лучше использовать химические соединения нормального строения.

### 1.5. Особенности коррозии стали под действием СРБ

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 [100]. Лактат, малат, этанол при этом окисляются до ацетата и CO<sub>2</sub>.



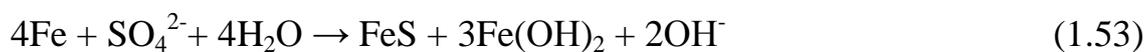
Согласно представлениям Вольцогена, Кура и Ван-дер-Флюгга, СРБ стимулируют коррозию железа и стали, поглощая атомарный водород с катодных участков металла, где он образуется за счет разряда молекул воды. [101]. Суммарный катодный процесс в этом случае протекает в соответствии с реакцией:



Анодная реакция выражается уравнением



С учетом образования продуктов коррозии в виде сульфида и гидроксида железа (II) суммарная реакция имеет вид:



Способность СРБ принимать участие в катодной деполяризации связана с активностью фермента гидрогеназы, который отвечает за способность усваивать элементарный водород в процессе метаболизма. Однако при повышенном содержании в среде сульфида железа даже штаммы с низкой гидрогеназной активностью способны вызывать эффективную катодную деполяризацию. Дело в том, что активность сульфида железа как катода со временем снижается из-за связывания им атомарного водорода. Бактерии потребляют этот водород и катодная функция сульфидов железа восстанавливается [102].

Однако Бут и Иверсон[101] считают, что механизм катодной деполяризации с участием СРБ не согласуется с наблюдаемыми на практике высокими скоростями коррозии железа. По их мнению, основное влияние на коррозионный процесс сульфатредуцирующие бактерии оказывают за счет образования сероводорода в результате сульфатредукции [101].

Существует мнение, согласно которому СРБ могут использовать в качестве донора электронов молекулярный водород, образующийся в соответствии с реакцией [103]:



что приводит к ускорению реакции рекомбинации и, в случае, если она является лимитирующей, катодного процесса в целом. Однако последние исследования показывают, что в отсутствие таких доноров электронов как лактат, сульфатредуцирующие бактерии могут поглощать электроны непосредственно с поверхности железа [103].



Подобная точка зрения находит подтверждение в [104], где методами импедансной спектроскопии и хронопотенциометрии показано, что СРБ

получают электроны с поверхности стали Q235 и таким образом усиливают коррозию.

В периодической культуре на жидкой фазе можно различить четыре основные фазы роста (рис. 1.2) [100]:

- 1) Период замедленного роста (лаг-фаза) сразу после внесения культуры в среду(период инкубации);
- 2) Экспоненциальная фаза, для которой характерна высокая скорость увеличения числа клеток.
- 3) Стационарная фаза роста, с постоянным числом организмов в среде.
- 4) Фаза отмирания, когда число жизнеспособных организмов уменьшается.

В каждой фазе развития клетки бактерий характеризуются рядом особенностей. Так, к концу лаг-фазы значительно повышается уровень молекулярных полифосфатов, нуклеиновых кислот, возрастает активность ферментативных систем, ответственных за химический и энергетический обмен.

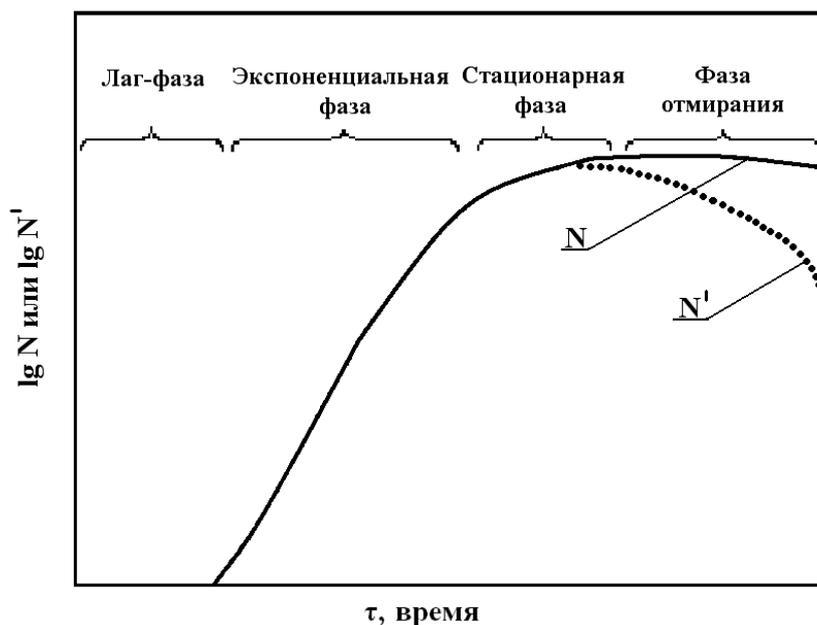


Рис.1.2. Кривая роста одноклеточных микроорганизмов во времени.  $N$  – общее число клеток;  $N'$  – число жизнеспособных клеток [100].

Высокая активность ферментов сохраняется и в начале следующего периода – в экспоненциальной фазе, в процессе которой скорость роста и размножения бактериальных клеток достигает максимума. Однако к концу экспоненциальной фазы скорость роста снижается, а скорость размножения остается высокой, вследствие чего размер клеток уменьшается. При этом падает уровень нуклеиновых кислот и полифосфатов. Кроме того, в зависимости от фазы развития культуры изменяются не только размер и химический состав клеток, но и их чувствительность к различного рода повреждающим (бактериальным) агентам. Для биоповреждений наибольшее значение, с точки зрения развития любого нежелательного процесса, имеют первые две фазы, а с точки зрения накопления биомассы и продуктов метаболизма, стимулирующих негативные процессы, - две последние.

Сульфатредуцирующие бактерии в минерализованных средах находятся в двух формах [105]. 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. Клетки 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 концентрацию сероводорода в окружающей биоценозы среде. Металл под бугорком наводораживается и становится хрупким. Сероводород, выделяющийся из бугорка, взаимодействует с металлом, находясь около него, и стимулирует эффективность микрोगальванопар, которые инициируют локальную коррозию.

Экспериментально установлено, что скорости коррозионного процесса с участием биогенного сероводорода и поступающего в среду химическим путем существенно различаются. Эта разница объясняется участием в процессе коррозии метаболитов, отличных от  $H_2S$ , или коррозионных

продуктов, возникающих в их присутствии. Например, при восстановлении микрофлорой фосфатов до фосфина происходит образование фосфидов железа. Потери металла в таком случае зависят от природы продуктов метаболизма, которые первыми прореагируют с металлом, поскольку сульфиды железа могут образовывать защитную пленку, а фосфиды такими свойствами не обладают [106]. Однако, в [107] исключается наличие фосфидов в продуктах коррозии оцинкованной стали, образующихся в присутствии *Desulfovibrio Desulfuricans*. Там же авторы показывают, что СРБ разлагают углеводы, которые являются преобладающим компонентом производимых ими внеклеточных полимерных соединений. Количество углеводов, обнаруженных в биопленке, обратно пропорционально скорости коррозии оцинкованной стали.

В [108] изучено влияние СРБ на электрохимические процессы в вершине неподвижной и растущей коррозионно-усталостной трещины. В обоих случаях наблюдается увеличение рН и смещение коррозионного потенциала в катодную область. Потенциостатические исследования показывают, что СРБ увеличивают плотность тока диффузии и уменьшают анодное перенапряжение, что приводит к ускорению коррозионного процесса. В работе [109] показано, что СРБ способствуют увеличению выделения водорода на поверхности стали, причем с ростом количества клеток СРБ объем выделившегося водорода также возрастает. Общая схема коррозионного процесса выглядит следующим образом:

Катодные реакции:



или суммарно:



Анодные реакции:



или



В результате образуются нерастворимые



или растворимые продукты коррозии



Таким образом, образующиеся на катоде ионы  $\text{HS}^-$  могут принимать участие в анодной реакции, а концентрация ионов  $\text{OH}^-$  существенно увеличивается.

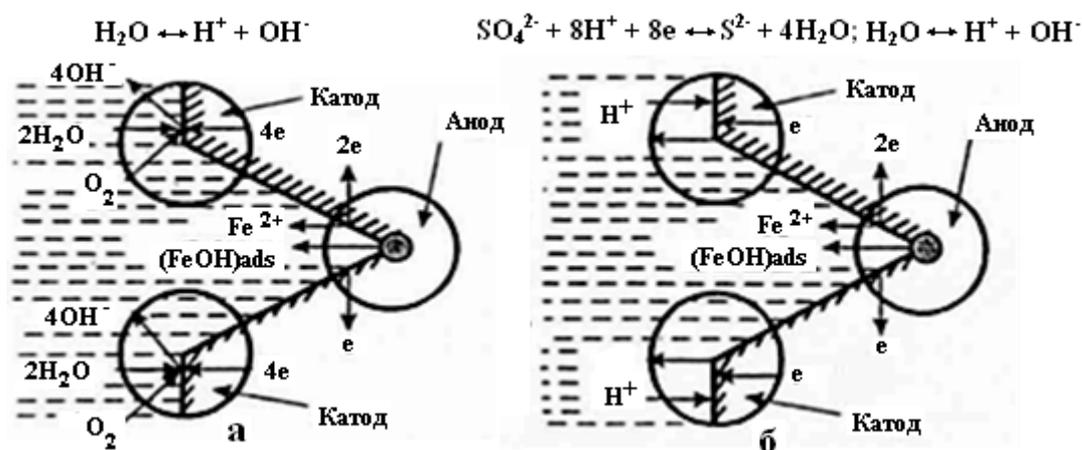


Рис. 1.3. Электрохимические модели стадий процессов на катоде, аноде и в растворе в присутствии СРБ при катодной деполяризации растворенным кислородом (а); РВВ и катодном восстановлении ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{S}^{2-}$  (б) [108].

На спектрах импеданса в присутствии СРБ диаметр дуги, соответствующей пленке продуктов коррозии, сначала возрастает (2-е суток), а потом резко снижается, что связано с окончанием инкубационного периода и переходом культуры в фазу активного роста. На диаграмме Боде в области

низких частот тока после 2 суток появляется характерный пик, описывающий сформировавшуюся биопленку [69].

В [110] с помощью импедансной спектроскопии изучен процесс коррозии под действием СРБ. В начальный период, когда СРБ недостаточно активны, скорость коррозии несколько снижается, видимо за счет образования  $\beta$ -FeOОНи $\alpha$ -FeO. Затем с увеличением содержания сероводорода, нарабатываемого в среде в ходе реакций (1.53) или



оксиды железа переходят в сульфиды



Или растворяются под действием гидрогеназ, продуцируемых СРБ, по реакции



Также показано, что в коррозионном процессе могут принимать участие продукты метаболизма СРБ, включающие биоорганические сульфиды.

Для описания спектров импеданса в случае коррозии стали под действием СРБ [69] часто используются схемы, представленные на рисунке 1.4. Схема (а) также применяется и для описания спектров в абиотической среде, а в схеме (б) для лучшей сходимости емкости могут заменяться элементами постоянной фазы (рис. 4).

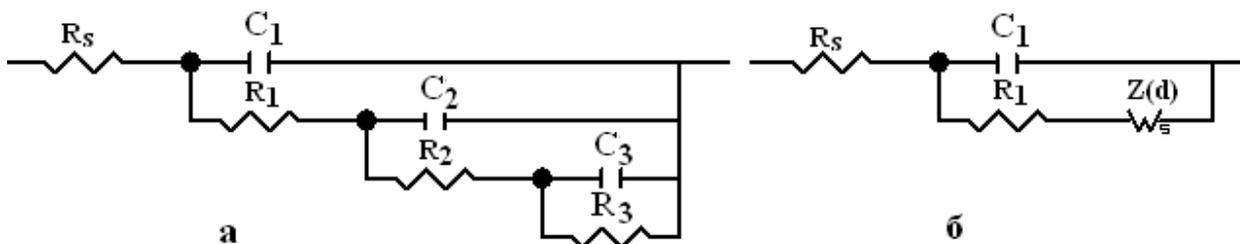


Рис. 1.4. Эквивалентные схемы для описания спектров импеданса в присутствии СРБ [74].

### 1.6. Ингибирование микробиологической коррозии стали

В [111] показано, что биоцидность органических соединений, содержащих атомы азота, кислорода, серы, для сульфатредуцирующих

бактерий определяется способностью к проникновению молекул этих веществ через клеточные стенки внутрь микробной клетки. Авторы связывают способность молекул ингибитора проникать через клеточную мембрану с коэффициентом распределения ингибитора между полярной и неполярной фазами в системе вода/н-гексан.

В работе [112] синтезирован и испытан ряд N-алкил и Bis-азотсодержащих аминсоединений в качестве реагентов для снижения скорости коррозии стали в сероводородсодержащих средах и подавления роста СРБ. Установлено, что наиболее эффективными ингибиторами коррозии стали являются соединения, содержащие в составе молекулы пиперидиновые кольца. Высокие защитные эффекты в присутствии сероводорода связаны с увеличением степени протонирования аминогрупп под влиянием электроотрицательных ионов, которые, адсорбируясь на стали, вызывают перезарядку поверхности, что способствует более эффективной адсорбции аминсоединений. Указанные соединения обладают высокими бактерицидными свойствами при концентрации свыше 0,25 г/л.

Неорганические комплексы имидазолинов изовалериановой и гексановой кислот способны влиять на рост сульфатредуцирующих бактерий и могут быть использованы в качестве бактерицидов [113]. Наиболее сильными бактерицидными свойствами обладают комплексы с тремя ионами  $\text{Cl}^-$ , которые полностью подавляют жизнедеятельность СРБ при концентрации 50 мг/л и выше. Комплексы, содержащие йодид-ионы, практически не обладают бактерицидным действием.

В [114] проведена оценка биоцидного действия бромидов полиметиленимидазолиния (БМПИ), содержащих пиррольный, пиперидиниевый и азепиниевый циклы. Исследованные БМПИ способны адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки и преодолевать барьер клеточной мембраны за счет гидрофильно-липофильных взаимодействий. Четкой зависимости биоцидного действия в ряду БМПИ не выявлено. Рост накопительной культуры СРБ, выделенной из

почвы в зоне ферросферы, сильнее всего угнетает БМПИ с пиперидиниевым циклом, а культуры *Desulfovibrioindonensis*–БМПИ, содержащий азепиниевый цикл.

Авторами [115] исследованы бактерицидные свойства смесевых композиций АМДОР ИК-4Г и АМДОР ИК-5. Установлено, что первый состав при концентрации 25-50 мг/л стимулирует выработку сероводорода бактериальной культурой *Desulfovibriodesulfuricans*, а при концентрации 100-200 мг/л подавляет процесс сульфатредукции на 70%. Введение второго состава в концентрации 25-50 мг/л не влияет на продуцирование  $H_2S$ . Последующее увеличение концентрации ингибитора до 200 мг/л приводит к снижению содержания сероводорода в системе на 50 %. При этом на поляризационных кривых в среде Постгейта «Б» в присутствии обеих ингибирующих композиций наблюдается увеличение потенциала коррозии относительно фонового раствора, существенно затормаживается анодный процесс и облегчается катодный, что приводит к стимулированию диффузии водорода через стальную мембрану.

В [116, 117] в качестве бактерицидов и ингибиторов наводороживания в условиях коррозии в присутствии СРБ исследованы другие формы ингибиторов серии «АМДОР» (АМДОР-ИК-1, АМДОР-ИК-2, АМДОР-ИК-3, АМДОР-ИК-М), представляющие собой смесь полиамидаминов и имидазолинов в протонном, апротонном, смешанном протонно-апротонном растворителе и без растворителя соответственно. Показано, что наиболее эффективно снижение наработки сероводорода осуществляется при введении в среду АМДОР-ИК-3 и АМДОР-ИК-М. Указанные составы снижают поток диффузии водорода в 1,5 раза при потенциале коррозии и в 4-5 раз при катодной и анодной поляризации рабочей стороны мембраны в среде Постгейта «Б» в период экспоненциальной фазы развития СРБ. В фазе отмирания ингибирующий эффект композиций отсутствует.

Эффективными бактерицидами по отношению к сульфатредуцирующим бактериям могут выступать некоторые

дигидроксиазосоединения (ДГАС). Наибольшую бактериостатическую активность проявляют соединения, в состав которых входит пирозоловый фрагмент, благодаря которому препарат блокирует ферментативные системы бактериальной клетки [118]. Введение в бензольное кольцо атома хлора в качестве заместителя, придает молекуле ДГАС полярность и усиливает бактериостатический эффект, который менее выражен при использовании в качестве заместителя менее полярной нитрогруппы [119]. Данные препараты также снижают  $\Theta_{\text{H}}$  на стали в питательной среде, инокулированной СРБ, и уменьшают  $i_{\text{H}}$  [120].

Авторами [33] изучено бактерицидное действие композиций серии ЭМ, являющихся эффективными ингибиторами сероводородной коррозии. Введение ингибиторов приводит к увеличению лаг-фазы, продолжительность которой зависит от концентрации присадок. Максимальное угнетение жизнедеятельности СРБ достигается при концентрации добавки свыше 100 мг/л. После семисуточных испытаний добавки не стимулируют продуцирование сероводорода, но и не останавливают его в полной мере, проявляя бактериостатическое действие.

В [121] предложено использовать в качестве ингибиторов коррозии и наводороживания стали в средах с СРБ 1,4-гидрохиноны. Предполагается физическая адсорбция молекул гидрохинонов за счет электростатического взаимодействия кислорода –ОН групп с отрицательно заряженной поверхностью железа, а также образование поверхностных хелатных комплексов. Рассмотренные составы снижают бактериальный титр и концентрацию биогенного сероводорода, а также уменьшают общую скорость коррозии стали в среде Постгейта «Б», инокулированной *Desulfovibriodesulfuricans*, и наводороживание. При этом торможение коррозионного процесса выражено сильнее, чем абсорбции водорода, что авторы объясняют лучшей адсорбируемостью гидрохинонов на анодах локально корродирующих элементов при значительной проницаемости таких слоев для разрядившихся ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Это уменьшает затруднения при

переходе атомов Н в приповерхностные слои стали. На основе квантово-механических расчетов показано, что связь между энергией высшей свободной молекулярной орбитали, НОМО, характеризующей акцепторные свойства, и торможением коррозии больше, чем с уменьшением наводороживания. Аналогичная зависимость получена для энергии низшей занятой молекулярной орбитали, LUMO, характеризующей электронодонорные свойства ингибиторов. Однако она выражена несколько слабее, что, по мнению авторов, может привести к адсорбции гидрохинонов, как акцепторов электронов, на некоторых участках поверхности стали через ароматическое кольцо.

В [122] на примере реагента СНПХ-1004Р показано, что единственным эффективным методом борьбы с микробиологической зараженностью нефтяных месторождений и защиты объектов наземного оборудования от внутренней коррозии, является применение ингибиторов-бактерицидов по технологии комплексной защиты, которая включает в себя антибактериальную обработку всех звеньев технологической цепи: добывающие скважины – дожимные насосные станции – кустовые насосные станции – нагнетательные скважины, в сочетании с постоянной подачей реагента в эффективных концентрациях.

### **1.7. Наводороживание стали в присутствии сероводорода и углекислого газа**

Сероводород и углекислый газ вызывают не только прямое разрушение железа и сталей за счет ионизации металла, но и стимулируют его наводороживание. В ходе протекания реакций (1.1), (1.28), (1.34) на поверхности металла накапливается адсорбированный атомарный водород, который затем рекомбинирует в молекулы и выделяется в виде газа ( $H_2$ ) или внедряется в металл, вызывая его охрупчивание и коррозионное растрескивание [3, 4].

Сероводородная коррозия является причиной двух форм растрескивания: сульфидного коррозионного растрескивания под

напряжением (СКРН) и водородиндуцированного растрескивания (ВИР). СКРН, как правило, происходит в сталях большой прочности и твердости ( $HRC \geq 22$ ) под воздействием напряжений, близких к пределу текучести и превышающих его. ВИР развивается в мягких ( $HRC \leq 22$ ) малопрочных сталях независимо от величины напряжений в них. Атомарный водород, диффундирующий через металл, рекомбинирует и накапливается в различных дефектах его структуры в виде  $H_2$ , создавая высокие давления и высокие внутренние напряжения [123].

Процесс коррозионного растрескивания имеет общий механизм, основой которого является неравномерное увеличение скорости растворения стали растягивающими напряжениями, вследствие чего зарождение и последующее развитие трещин обусловлено активным протеканием локальных анодных процессов [124].

Твердые и прочные металлы, обладающие незначительной пластичностью, при достижении критической величины напряжений мгновенно хрупко разрушаются. Мягкие и пластичные стали начинают постепенно расслаиваться. При достижении определенных размеров эти локальные расслоения могут соединяться, образуя полости большого объема, лежащие в одной плоскости, либо ступенчатые, располагающиеся одна над другой. При развитии расслоения в мягких сталях на небольшой глубине от поверхности образуются водородные пузыри – «блистеры». В [123] проведена теоретическая оценка величины разрушающих давлений водорода. Полученные величины лежат в интервале 150-200 кгс/см<sup>2</sup>.

В [126] исследован процесс наводороживания сталей 70С2ХА и Ст3 в сероводородсодержащих средах. Отмечается, что сталь Ст3 менее подвержена коррозионному разрушению, чем сталь 70С2ХА. Установлено, что углекислый газ не увеличивает количество поглощаемого сталью водорода, но снижает защитные свойства ингибиторов. Абсорбция водорода сталью происходит одинаково эффективно как в водной, так и в парогазовой фазе. В качестве ингибиторов предложены основания Шиффа и

композиция на их основе. Указанные составы замедляют коррозию и наводороживание стали в водной и парогазовой фазах эффективнее, чем промышленные ингибиторы, что объясняется их способностью прочно адсорбироваться на стали и замедлять сопряженные электродные процессы.

Авторами [127] детально исследовано влияние углекислого газа на водородное охрупчивание и сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением в кислых средах при  $\text{pH} = 4,5$  с различным парциальным давлением сероводорода. Обнаружено значительное увеличение проникновения водорода в сталь при совместном присутствии в среде  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ . Влияние углекислого газа снижается при высоких концентрациях сероводорода.

Таким образом, приведенный анализ литературных источников показывает, что, несмотря на широчайший ассортимент ингибиторов коррозии отечественного и зарубежного производства, представленных на рынке, проблема защиты металлического оборудования газо- и нефтепромыслов продолжает оставаться актуальной.

На сегодняшний день наиболее перспективным является создание ингибиторов универсального действия, обладающих достаточным защитным эффектом в условиях сероводородной и углекислотной коррозии, которые также снижают процесс наводороживания металла и обладают бактерицидными свойствами по отношению к культуре сульфатредуцирующих бактерий, способные к импортозамещению.

Большое внимание исследователей уделяется разработке летучих ингибиторов коррозии и, так называемых, ингибиторов «трехфазного» действия, способных защищать сталь в системе нефть/пластовая вода/парогазовая фаза.

Повышения эффективности действия замедлителей можно достичь путем создания смесей контактных и летучих ингибиторов, а также композиций, компоненты которых обладают синергетическим действием в отношении друг друга, что усиливает защиту металла в целом.

Результаты анализа и обобщения имеющихся литературных данных позволили сформулировать цель и задачи работы и избрать методику экспериментальных исследований

## **Глава 2. Методика эксперимента**

### **2.1. Объекты исследования**

Коррозионные испытания, электрохимические и емкостные измерения проводились на образцах стали Ст3 с составом, масс. %: С – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,30; Ni – 0,20; Cu – 0,20; Fe – 98,36.

В качестве ингибиторов исследованы ИНКОРГАЗ– 11ТНТ (композиция на основе имидазолинов и амидоаминов, полученных из триэтиленetetрамина (ТЭТА) и смеси нафтеновой и этилгексановой кислот) и ИНКОРГАЗ – 11ТД (композиция на основе имидазолинов и амидоаминов, полученных из диэтиленetriамина (ДЭТА) и смеси нафтеновой и этилгексановой кислот) (составы предоставлены разработчиком – ЗАО«АМДОР», г. Санкт-Петербург).

### **2.2. Приготовление рабочих растворов**

Коррозионные испытания и электрохимические измерения проводились при комнатной температуре. В качестве рабочих растворов исследовались среды:

1. NACE – среда, используемая в Национальной Ассоциации Инженеров-Коррозионистов США, состава, г/л: NaCl – 5; CH<sub>3</sub>COOH – 0,25, pH – 3,5 – 3,6
2. Состав, содержащий 50 г/л NaCl, pH ~ 6,0

В исследуемые среды вводились добавки CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S отдельно и совместно. Использовалась дистиллированная вода, а также соляная кислота и соли квалификации «х.ч.».

Растворы насыщались CO<sub>2</sub> из баллона высокого давления до 1 избыточной атмосферы. Давление в сосудах контролировали манометрически.

Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе, для чего вводили рассчитанные количества  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$ , соответствующие уравнению[127]:



Концентрация сероводорода контролировалась йодометрически[128].

### 2.3. Методы коррозионных испытаний

Методика коррозионных испытаний была общепринятой [129, 130]. Использовали прямоугольные пластины размером  $30 \times 10 \times 3$  мм, которые зачищали и полировали на шлифовальных кругах разных размеров. Перед испытаниями образцы обезжиривали ацетоном, сушили и взвешивали на аналитических весах с точностью до  $5 \cdot 10^{-5}$  г. Объем раствора составлял не менее  $15 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^2$  площади образца. Продолжительность опытов - 6 – 240 часов.

После экспозиции электроды протравливались 15 %-ым раствором  $\text{HCl}$ , содержащим 1 г/л уротропина и 1 г/л  $\text{KI}$ , после чего промывались водой, высушивались фильтровальной бумагой и обрабатывались мягким ластиком.

Скорость коррозии оценивали по потерям массы образцов по данным шести параллельных опытов. Защитный эффект ингибитора ( $Z$ ) рассчитывался по формуле:

$$Z, \% = 100[(K_0 - K_{\text{инг}})/K_0], \quad (2.2)$$

где  $K_0$  и  $K_{\text{инг}}$  – скорость коррозии в неингибированном и ингибированном растворах соответственно.

В опытах с избыточным давлением  $\text{CO}_2$  использовались пластмассовые сосуды объемом 1 л, оборудованные герметичными крышками с ниппельными клапанами и держателями для крепления стальных образцов.

Ряд исследований проведен в двухфазной системе углеводородная фаза (УФ) - раствор электролита в условиях перемешивания магнитной мешалкой ( $\approx 240$  об/мин). В качестве УФ использовали дизельное топливо.

## 2.4. Метод линейного поляризационного сопротивления

Исследования мгновенной скорости коррозии стали Ст3 выполнялись с использованием коррозиметра марки «Эксперт-004», работающего на основе метода линейного поляризационного сопротивления по двухэлектродной схеме [131]. На основании результатов измерения мгновенной скорости коррозии стали, исходя из предположения об аддитивности действия защитной пленки продуктов коррозии и ингибитора, были рассчитаны суммарный защитный эффект ( $Z_{\text{сум}}$ ), защитный эффект поверхностной пленки ( $Z_{\text{пл}}$ ), защитный эффект ингибитора ( $Z_{\text{инг}}$ ) [132, 133]:

$$Z_{\text{сум}}, \% = 100(K_{\tau=0} - K_{\tau, \text{инг}}) / K_{\tau=0}, \quad (2.3)$$

$$Z_{\text{пл}}, \% = 100(K_{\tau=0} - K_{\tau}) / K_{\tau=0}, \quad (2.4)$$

$$Z_{\text{инг}} = Z_{\text{сум}} - Z_{\text{пл}}, \quad (2.5)$$

где  $K_{\tau=0}$ ,  $K_{\tau}$ ,  $K_{\tau, \text{инг}}$  - соответственно скорости коррозии в начальный момент времени, через сутки в неингибированном и ингибированном растворах.

## 2.5. Методика потенциодинамических измерений

Поляризационные кривые получены с использованием потенциостата IPC-ProMF (производство ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН) потенциодинамическим методом со скоростью наложения потенциала 0,66 мВ/с [134, 135]

В исследованиях была использована пластмассовая ячейка емкостью 0,5 л. Ячейка закрывалась герметичной крышкой с вмонтированным электродом из стали Ст3 (торцевая рабочая поверхность 0,38 см<sup>2</sup>), армированным в эпоксидную смолу ЭД-5 с отвердителем полиэтиленполиамином.



*Рис. 2.1. Потенциостат IPC-ProMF.*

Рабочий электрод полировали без применения паст и обезжирили ацетоном. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный – Pt. Потенциалы пересчитаны на н.в.ш. Поляризация проведена из катодной области в анодную.

### **2.6. Метод спектроскопии электрохимического импеданса**

Спектры импеданса изучали в диапазоне частот ( $\omega/2\pi$ ) 10 кГц - 0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы Solartron (Великобритания), состоящий из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287[136].



*Рис. 2.2. Электрохимический измерительный комплекс фирмы Solartron (Великобритания).*

Рабочий (СтЗ,  $S = 0,5 \text{ см}^2$ ) и вспомогательный платиновый электроды располагали в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный. Потенциалы пересчитывали на н.в.ш. Образцы полировали и обезжиривали ацетоном. Измерения частотных спектров импеданса проводили через 15 минут и далее через 2, 4, 6, 8 и 24 часа после погружения электрода в рабочий раствор.

Обработку результатов измерения импеданса проводили по программе ZView 3.0, позволяющей проводить расчеты по любым эквивалентным схемам с числом элементов до 20. Во избежание ситуации нахождения локального минимума функции расчет повторяли несколько раз с различными начальными значениями элементов схемы. Критерием оценки схем является среднее квадратичное отклонение  $s$ ; эквивалентная схема считается удовлетворительной при  $s \leq 5 \%$ .

Степень заполнения поверхности стали ингибитором  $\Theta$  рассчитывали по формуле[137]:

$$\Theta = (C_0 - C)/(C_0 - C_1), \quad (2.6)$$

где  $C_0$ ,  $C$  и  $C_1$  – емкости двойного электрического слоя в растворе без добавок ингибитора, с добавкой ингибитора и при максимальном заполнении электрода частицами ингибитора соответственно.

По данным сопротивления переноса заряда анодной реакции  $R_1$ , рассчитывали защитный эффект ингибиторов по уравнению[138]:

$$Z, \% = 100[(R_{1, \text{инг}} - R_{1, \text{фон}})/R_{1, \text{инг}}], \quad (2.7)$$

где  $R_{1, \text{фон}}$  и  $R_{1, \text{инг}}$  – сопротивление переноса заряда в анодной реакции в фоновом и ингибированном растворах соответственно.

Полученные данные сопоставлялись с результатами коррозионных и поляризационных измерений.

## **2.7. Методика изучения потока диффузии водорода через стальную мембрану**

Исследования скорости массопереноса водорода проводились при комнатной температуре по методике, разработанной Н.В. Кардаш и

В.В.Батраковым[139]. Использовалась впервые предложенная Деванатханом [140] двухкамерная ячейка, разделенная стальной мембраной толщиной 0,3 мм, площадью 3,63 см<sup>2</sup> (рис. 2.3). В поляризационную часть ячейки вводился рабочий раствор, в диффузионную – точно фиксированный объем титрованного 0,01 н раствора перманганата калия (40 мл).

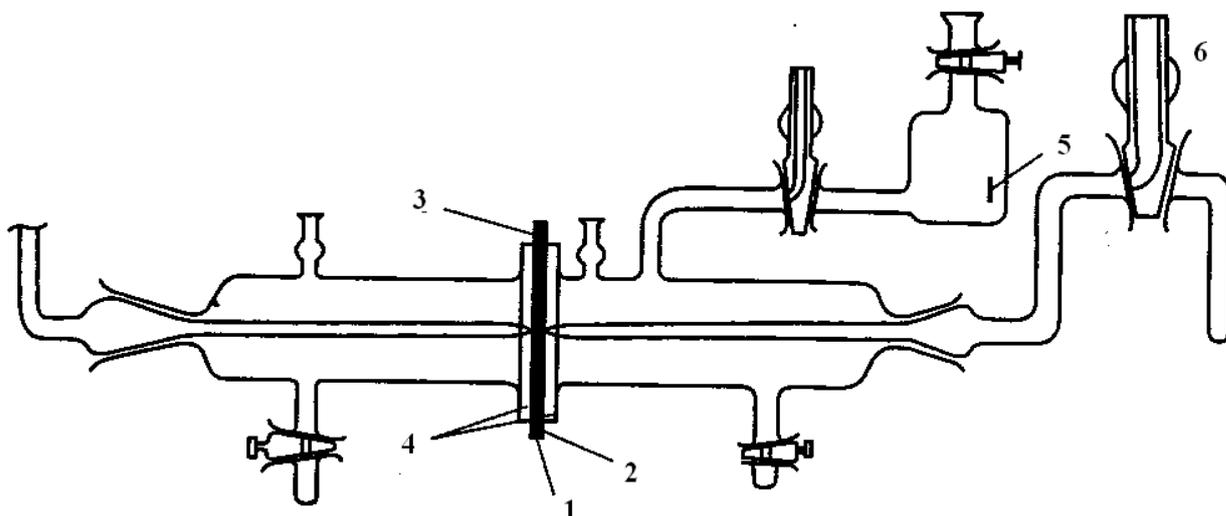


Рис. 2.3. Схема ячейки Деванатхана. 1 – мембрана, 2 – контакт со стороны входной (поляризационной) и 3 – выходной стороны мембраны, 4 – шайбы (фторопласт), 5 – вспомогательный электрод (Pt), 6 – электролитический ключ.

Продолжительность опытов составляла 2 часа при потенциале коррозии.

Количество продиффундировавшего через мембрану водорода, пересчитывали на электрические единицы ( $i_H$ ). Для количественной оценки действия ингибиторов использован коэффициент твердофазной диффузии:

$$\gamma_H = i_{0,H} / i_H, \quad (2.10)$$

где  $i_{0,H}$  и  $i_H$  – соответственно потоки диффузии водорода в неингибированном и ингибированном растворах ( $\gamma_H > 1$  – торможение процесса,  $\gamma_H < 1$  – стимулирование процесса,  $\gamma_H = 0$  – эффект отсутствует).

### 2.8. Методика оценки бактерицидных свойств ингибиторов

Бактерицидные свойства составов изучены по отношению к сульфатредуцирующим бактериям в среде Постгейта «Б»[141]. Состав среды, г/л: NH<sub>4</sub>Cl - 1,0; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - 0,5; MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O - 2,0; CaSO<sub>4</sub> - 1; лактат Ca - 2,6; Na<sub>2</sub>S - 0,2; FeSO<sub>4</sub> (5%-й раствор в 1%-й HCl) - 0,5; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 2.

Питательную среду нагревали до кипения (для стерилизации и удаления растворенного кислорода), после чего быстро охлаждали до 35°C, инокулировали чистой культурой из расчета  $10^6$  живых клеток СРБ на 1 мл раствора, разливали по герметичным емкостям и помещали в воздушный термостат специальной конструкции (32°C), где выдерживали в течение 168 ч до завершения жизненного цикла микроорганизмов[143].

В работе использована накопительная культура СРБ штаммов *Desulfomicrobium* и *Desulfovibriodesulfuricans*, полученная в Институте микробиологии имени С.Н. Виноградского РАН. В растворы вводились композиции ИНКОРГАЗ-11ТНТ и ИНКОРГАЗ-11ТД (25 - 200 мг/л), которые растворяются при комнатной температуре. Ежедневно определяли численность микроорганизмов и концентрацию биогенного сероводорода.

Для подсчета СРБ использовали камеру Горяева и микроскоп Motic DM 111 (рис. 2.6) [143].



Рис. 2.4. Микроскоп Motic DM 11 (а) и камера Горяева (б).

Количество клеток в 1 мл исходной суспензии вычисляли по формуле:

$$M=1000an/hS \quad (2.15)$$

где  $M$  – число клеток в 1 мл суспензии;  $a$  – среднее число клеток в квадрате сетки;  $h$  – глубина камеры в мм;  $S$  – площадь квадрата сетки в мм<sup>2</sup>; 1000 мм<sup>3</sup>=1 мл;  $n$  – разведение исходной суспензии.

Коэффициент подавления числа клеток СРБ исследуемыми композициями рассчитывали из соотношения:

$$N, \% = 100[(n_0 - n_{\text{инг}})/n_0], \quad (2.16)$$

где  $n_0$  и  $n_{\text{инг}}$  – численность микроорганизмов соответственно в отсутствие и в присутствии ингибитора.

Эффективность действия ингибиторов определялась из величины степени подавления ими жизнедеятельности микроорганизмов:

$$S, \% = 100[(C_0 - C_{\text{инг}})/C_0], \quad (2.17)$$

где  $C_0$  и  $C_{\text{инг}}$  – концентрация биогенного сероводорода соответственно в отсутствие и в присутствии ингибитора.

Для количественного анализа изменения концентрации сероводорода использован коэффициент  $\gamma_C$ , определяемый из соотношения:

$$\gamma_C = C(\text{H}_2\text{S})_0 / C(\text{H}_2\text{S}), \quad (2.18)$$

где  $C(\text{H}_2\text{S})_0$  и  $C(\text{H}_2\text{S})$  – концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  соответственно в неингибированной и ингибированной средах.

## 2.9. Статистическая обработка экспериментальных данных

Статистическая обработка экспериментально полученных данных проводилась по методике малых выборок с использованием коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 [144].

Среднее значение находили по формуле

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (2.19)$$

Доверительный интервал измеряемой величины  $X$  рассчитывали по уравнению:

$$X_i = \bar{X} \pm t_{0,95} \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (2.20)$$

где  $t_{0,95}$  – коэффициент Стьюдента;  $n$  – число параллельных измерений;  $S$  – стандартное отклонение отдельного результата, определяемое из соотношения.

Относительная погрешность рассчитана по формуле:  $\delta = \frac{\Delta X}{\bar{X}}$ , (2.21)

где  $\Delta X$  – относительная погрешность, а  $\bar{X}$  – среднее значение.

### Глава 3. Ингибирование коррозии стали Ст3

#### 3.1. Гравиметрические испытания в солевой среде.

В таблицах 3.1 – 3.6 приведены данные по скорости коррозии стали Ст3 и защитному эффекту  $Z$  ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ в зависимости от концентрации  $H_2S$  в растворе с 50 г/л NaCl, полученные в результате суточных и 10 - суточных испытаний. Защитный эффект  $Z$  возрастает с увеличением концентрации  $H_2S$  в растворе и уже при содержании ингибитора 100 мг/л достигается скорость коррозии, близкая 0,04 г/(м<sup>2</sup>ч) (таблица 3.1), что соответствует величине порядка 0,05 мм/год, которая предлагается в качестве эталона для характеристики достаточной эффективности ингибитора [145].

*Таблица 3.1. Влияние концентрации  $H_2S$  в растворе на скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ, по данным 24 часовых испытаний.*

$C_{H_2S}$ мг/л.	100 мг/л		400 мг/л	
$C_{инг.}$ мг/л	$K, г/м^2ч$	$Z, \%$	$K, г/м^2ч$	$Z, \%$
0	0,18	-	0,40	-
25	0,07	59	0,07	83
50	0,06	67	0,06	86
100	0,04	76	0,04	90
200	0,03	85	0,02	94

Исследуемый ингибитор достаточно эффективен при избыточном давлении  $CO_2$ , равном 1 и 2 ат (таблица 3.2). При совместном присутствии

$H_2S$  (100 мг/л) и  $CO_2$  (1 избыточная атмосфера) ингибитор в концентрации 200 мг/л проявляет несколько более высокую эффективность, чем в чисто углекислотных средах (таблица 3.3).

*Таблица 3.2. Скорость коррозии стали и защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ при избыточном давлении  $CO_2$ , равном 1 атм (числитель) и 2 атм (знаменатель) (Продолжительность эксперимента 24 часа).*

$C_{инг.}$ мг/л	0	25	50	100	200
$K, г/м^2ч$	0,191	0,064	0,057	0,035	0,025
	$\frac{0,191}{0,211}$	$\frac{0,064}{0,080}$	$\frac{0,057}{0,065}$	$\frac{0,035}{0,039}$	$\frac{0,025}{0,030}$
$Z, \%$	-	66	70	81	86
	$\frac{-}{-}$	$\frac{66}{62}$	$\frac{70}{69}$	$\frac{81}{81}$	$\frac{86}{86}$

*Таблица 3.3. Зависимость скорости коррозии стали и защитного эффекта ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ от его концентрации в растворе в присутствии  $H_2S$  (100 мг/л) и  $CO_2$  (1 изб. ат) одновременно, по данным 24 – часовых испытаний.*

$C_{инг.}$ мг/л	0	25	50	100	200
$K, г/м^2ч$	0,291	0,106	0,084	0,050	0,031
$Z, \%$	0	63	71	83	89

Далее представлены результаты 10-суточных коррозионных испытаний (Таблицы 3.4-3.6).

Таблица 3.4. Влияние концентрации  $H_2S$  в растворе на скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ, по данным 240- часовых испытаний.

$C_{H_2S}$ МГ/Л.	100 МГ/Л		400МГ/Л	
$C_{инг.}$ МГ/Л	К, г/м <sup>2</sup> ч	Z, %	К, г/м <sup>2</sup> ч	Z, %
0	0,040	-	0,100	-
25	0,028	30	0,034	66
50	0,013	68	0,017	83
100	0,012	69	0,013	87
200	0,009	77	0,001	90

Таблица 3.5. Скорость коррозии стали и защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ при избыточном давлении  $CO_2$ , равном 1 атм (числитель) и 2 атм (знаменатель), по данным 240-часовых испытаниях

$C_{инг.}$ МГ/Л	0	25	50	100	200
	0,056	0,030	0,025	0,019	0,013
К, г/м <sup>2</sup> ч	$\frac{0,056}{0,060}$	$\frac{0,030}{0,035}$	$\frac{0,025}{0,030}$	$\frac{0,019}{0,024}$	$\frac{0,013}{0,016}$
	-	46	55	66	77
Z, %	$\frac{-}{-}$	$\frac{46}{42}$	$\frac{55}{50}$	$\frac{66}{59}$	$\frac{77}{73}$

Таблица 3.6. Зависимость скорости коррозии стали и защитного эффекта ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ от его концентрации в растворе в присутствии  $H_2S$  (100 мг/л) и  $CO_2$  (1 изб. ат) одновременно, по данным 240 – часовых испытаний.

$C_{инг.}$ МГ/Л	0	25	50	100	200
К, г/м <sup>2</sup> ч	0,068	0,026	0,019	0,015	0,002
Z, %	-	62	72	77	97

Сопоставление результатов суточных и десятисуточных коррозионных испытаний показывает, что скорость коррозии стали снижается во времени как в ингибированных, так и в неингибированных растворах, а рост концентрации  $H_2S$  способствует повышению защитного эффекта ингибитора при той и другой продолжительности испытаний. Совместное присутствие  $H_2S$  и  $CO_2$  вызывает повышение  $Z$  ингибитора по сравнению с чисто углекислотными средами. Величины защитного эффекта ингибитора, по данным десятисуточных испытаний, оказались заметно и достоверно ниже, чем при суточной экспозиции образцов.

Скорость коррозии стали выше в растворах, содержащих одновременно сероводород и углекислый газ, чем в присутствии только сероводорода в той же концентрации. Очевидно, это обусловлено подкислением среды в присутствии  $CO_2$ .

Далее рассмотрены данные по защитному эффекту ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД. Данные суточных испытаний приведены в таблицах (3.7-3.9).

*Таблица 3.7. Влияние концентрации  $H_2S$  в растворе на скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТД, по данным 24 часовых испытаний.*

$C_{H_2S}$ , мг/л.	100		400	
$C_{инг.}$ мг/л	$K$ , г/м <sup>2</sup> ч	$Z$ , %	$K$ , г/м <sup>2</sup> ч	$Z$ , %
0	0,18	-	0,40	-
25	0,11	39	0,12	70
50	0,08	54	0,08	80
100	0,05	70	0,06	85
200	0,04	76	0,04	90

Таблица 3.8. Скорость коррозии стали и защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТД при избыточном давлении  $CO_2$ , равном 1 атм (числитель) и 2 атм (знаменатель) (продолжительность 24 час).

$C_{инг}$ , мг/л	0	25	50	100	200
$K$ , г/м <sup>2</sup> ч	0,191	0,114	0,086	0,073	0,059
	$\frac{0,211}{0,211}$	$\frac{0,127}{0,127}$	$\frac{0,108}{0,108}$	$\frac{0,082}{0,082}$	$\frac{0,059}{0,059}$
$Z$ , %	-	40	55	62	69
	$\frac{-}{-}$	$\frac{40}{40}$	$\frac{49}{49}$	$\frac{61}{61}$	$\frac{72}{72}$

Таблица 3.9. Зависимость скорости коррозии стали и защитного эффекта ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТД от его концентрации в растворе в присутствии  $H_2S$  (100 мг/л) и  $CO_2$  (1 изб. ат) одновременно, по данным 24 – часовых испытаний.

$C_{инг}$ , мг/л	0	25	50	100	200
$K$ , г/м <sup>2</sup> ч	0,291	0,050	0,047	0,040	0,025
$Z$ , %	-	83	84	86	91

Защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТД, по данным суточных испытаний оказался ниже, чем первого ингибитора. Исключение составляют данные в среде с одновременным содержанием  $H_2S$  и  $CO_2$ .

Результаты 10-суточных коррозионных испытаний приведены в таблицах 3.10-3.12.

Таблица 3.10. Влияние концентрации  $H_2S$  в растворе на скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТД, по данным 240 часовых испытаний.

$C_{H_2S}$ , мг/л.	100		400	
$C_{инг.}$ мг/л	$K$ , г/м <sup>2</sup> ч	$Z$ , %	$K$ , г/м <sup>2</sup> ч	$Z$ , %
0	0,040	-	0,100	-
25	0,017	59	0,021	79
50	0,014	67	0,019	82
100	0,005	87	0,011	89
200	0,003	94	0,008	92

Таблица 3.11. Скорость коррозии стали и защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТД при избыточном давлении  $CO_2$ , равном 1 атм (числитель) и 2 атм (знаменатель) (продолжительность 240 час).

$C_{инг.}$ мг/л	0	25	50	100	200
$K$ , г/м <sup>2</sup> ч	0,056 — 0,060	0,031 — 0,032	0,025 — 0,026	0,021 — 0,021	0,013 — 0,013
$Z$ , %	- — -	44 — 46	55 — 57	63 — 66	77 — 77

Таблица 3.12. Зависимость скорости коррозии стали и защитного эффекта ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТД от его концентрации в растворе в присутствии  $H_2S$  (100 мг/л) и  $CO_2$  (1 изб. ат) одновременно, по данным 240-часовых испытаний.

$C_{инг.}$ мг/л	0	25	50	100	200
$K$ , г/м <sup>2</sup> ч	0,068	0,015	0,014	0,011	0,004
$Z$ , %	-	78	80	81	94

В сероводородных средах защитный эффект ИНКОРГАЗ-11ТД при 10-тисуточных испытаниях выше, чем при односуточных, и превышает соответствующие значения для ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ. В углекислотных средах, наоборот, величина  $Z$  последнего выше, чем первого, при 10 сутках экспозиции. А при одновременном присутствии  $H_2S$  и  $CO_2$  наблюдается картина обратная имеющей место при  $C_{инг} < 200$  мг/л.

С увеличением продолжительности эксперимента от 24 до 240 часов, как отмечалось выше, скорость коррозии снижается как в ингибированных, так и в неингибированных растворах, что наблюдалось и ранее [3-5, 9]. В последнем случае это свидетельствует о защитном действии формирующейся на поверхности стали пленки продуктов коррозии (сульфидов железа в сероводородной среде, карбонатов железа в углекислотной среде).

### **3.2. Гравиметрические испытания в среде NACE**

Среда NACE характеризуется достаточно высокой кислотностью. Значение водородного показателя в среде без добавок сероводорода и углекислого газа составляет 3,6. Введение указанных коррозионно-агрессивных реагентов не приводит к снижению pH, поскольку, согласно диаграммам распределения для сероводорода и углекислого газа, оба эти компонента при указанном значении водородного показателя присутствуют в растворе преимущественно в молекулярной форме [146, 66]. Добавление в коррозионную среду исследуемых композиций серии «ИНКОРГАЗ» в концентрациях 25-200 мг/л не приводит к значительному изменению значения водородного показателя.

При коррозии углеродистой стали в среде NACE, насыщенной углекислым газом при 1 избыточной атмосфере, поверхность электродов покрыта серым налетом, на ней наблюдаются пятна ржавчины. Согласно данным [147], в подобных условиях слой продуктов коррозии состоит из  $Fe_3O_4$  со следами  $FeCO_3$ . В присутствии сероводорода на поверхности металла

образуется черный слой сульфидов железа (преимущественно FeS), который легко удаляется при обработке травильным раствором.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают значительное стимулирующее действие сероводорода и углекислого газа на скорость коррозии стали [148]. В неингибированных растворах, насыщенных углекислым газом и сероводородом как совместно, так и отдельно, металл относится к группе «понижено-стойких», по результатам суточных испытаний. Следует отметить, что сероводород в данном случае является более сильным стимулятором коррозии, чем CO<sub>2</sub>. По результатам суточных испытаний, в присутствии сероводорода K<sub>0</sub> составляет 0,46 г/м<sup>2</sup>час, а в углекислотной среде существенно ниже - 0,192 г/м<sup>2</sup>час, что превышает значение скорости коррозии в фоновом растворе в 2 раза (таблица 3.13). В комбинированной среде, содержащей одновременно сероводород и углекислый газ, значения K<sub>0</sub> несколько ниже, чем в сероводородной. Вероятно, данный факт связан с конкурентной адсорбцией CO<sub>2</sub> и гидросульфид-ионов на активных центрах поверхности металла. С увеличением продолжительности эксперимента значения скорости коррозии снижаются, что обусловлено накоплением слоя продуктов коррозии на поверхности стали, который создает определенный барьер для подвода коррозионной среды [149].

Как следует из таблицы 3.13, ИНКОРГАЗ-11 ТД практически не замедляет коррозию стали в среде NACE в отсутствие добавок H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> (данные суточных испытаний). При десятисуточной продолжительности эксперимента наблюдается повышение величины Z до 50, либо 60%. В присутствии H<sub>2</sub>S защитный эффект возрастает, но при совместном присутствии обоих стимуляторов коррозии он снижается до 50% при суточных испытаниях, а при 10-суточных, наоборот, возрастает.

Таблица 3.13. Скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТД в среде НАСЕ, насыщенной сероводородом (400 мг/л) и углекислым газом (1 атм.) ( $\tau = 24/240$  часов).

Добавка	$C_{\text{инг}}$ , мг/л	$K$ (г/м <sup>2</sup> час)	$Z$ , %	Балл коррозионной стойкости
-	0	0,098 /0,090	-	6/5
	50	0.086/-	12/-	5/-
	100	0,109/ 0,041	ст/54	6/4
	200	0,097 /0,036	1/60	6/4
$H_2S$	0	0,46 /0,191	-	7/6
	50	0,169 /-	63/-	6/-
	100	0,108 /0,036	76/81	6/4
	200	0,142 /0,050	69/74	6/5
$H_2S+CO_2$	0	0,192 /0,163	-	6/6
	50	0,162 /-	16/-	6/-
	100	0,097/0,026	50/84	6/4
	200	0,099/0,023	49/86	6/4

Из сопоставления защитного эффекта данного ингибитора в солевой среде и среде НАСЕ следует, что в солевой среде его эффективность несколько выше. И в том, и в другом случаях он эффективнее при десятисуточных испытаниях, чем в течение суток. Очевидно, этому способствует формирование во времени защитной пленки продуктов коррозии, наполненных ингибитором. Ингибитор ИНКОРГАЗ-11ТНТ, как и ИНКОРГАЗ-11ТД, стимулирует коррозию стали в среде НАСЕ при суточных испытаниях и проявляет защитный эффект около 70% при десятисуточных. В сероводородной среде в течение суток его защитный эффект только при 200 мг/л заслуживает внимания (72%), при одновременном присутствии стимуляторов он незначителен при всех изученных концентрациях, однако рост продолжительности коррозии стали до 10 суток приводит к увеличению  $Z$  до 80%.

Таблица 3.14. Скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ в среде НАСЕ, насыщенной сероводородом (400 мг/л) и углекислым газом (1 атм.) ( $\tau = 24/240$  часов).

Добавка	$C_{инг}$ , мг/л	$K$ (г/м <sup>2</sup> час)	$Z$ ,%	Балл коррозионной стойкости
-	0	0,098 /0,090	-	6/5
	50	0,149/0,035	стим/62	6/4
	100	0,117/ 0,028	стим/69	6/4
	200	0,193 /0,030	стим/67	6/4
$H_2S$	0	0,460 /0,191	-	7/6
	50	0,220 /0,037	52/81	6/4
	100	0,243 /0,057	47/70	6/5
	200	0,128 /0,029	72/84	6/4
$H_2S+CO_2$	0	0,192 /0,163	-	6/6
	50	0,160 /0,024	17/85	6/4
	100	0,148/0,034	23/80	6/4
	200	0,106/0,031	45/81	6/4

Из приведенных данных следует, что в среде НАСЕ, как и в солевой среде, скорость коррозии во времени снижается и в ингибированных, и в неингибированных растворах, но в первом случае заметно сильнее. Причина, как и в солевой среде, обусловлена формированием во времени защитной пленки продуктов коррозии стали в отсутствие ингибиторов и совместным действием этой пленки и ингибитора, что и способствует более заметному снижению скорости коррозии.

### 3.3. Гравиметрические испытания в двухфазной системе в условиях перемешивания

Для имитации пластовых вод, смешанных с нефтью в условиях нефтедобычи, коррозионные испытания были проведены в смеси среды НАСЕс дизельным топливом (9:1) в присутствии  $H_2S$  и  $H_2S+CO_2$  при перемешивании (эквивалентном 240 об/мин дискового электрода). Скорость коррозии при этом значительно выше, чем при суточных испытаниях в отсутствие перемешивания, очевидно, за счет гидродинамических условий и

вследствие меньшей продолжительности испытаний, когда защитная пленка не успевает сформироваться (таблица 3.15).

Таблица 3.15. Скорость коррозии стали Ст3 и ингибиторов ИНКОРГАЗ-11ТД и ИНКОРГАЗ-11ТНТ в среде NACE, насыщенной сероводородом (400 мг/л) и углекислым газом (1 атм.) при перемешивании в присутствии углеводородной фазы (ДТ). Продолжительность эксперимента – 6 часов

Добавка	C <sub>инг</sub> , мг/л	ИНКОРГАЗ-11ТД		ИНКОРГАЗ-11ТНТ	
		K, г/(м <sup>2</sup> ·час)	Z, %	K, г/(м <sup>2</sup> ·час)	Z, %
-	0	0,554	-	0,554	-
	50	0,633	Стим	1,092	Стим
	100	1,22	Стим	1,049	Стим
	200	1,512	Стим	0,98	Стим
H <sub>2</sub> S	0	7,3	-	7,3	
	50	0,777	89	3,1	57,5
	100	0,06	99	1,54	78,5
	200	0,11	98,5	0,96	87
H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub>	0	6,652	-	6,652	-
	50	1,813	73	2,136	67,9
	100	0,24	96	0,66	90
	200	0,13	98	0,35	94

В среде NACE при этих условиях оба ингибитора стимулируют коррозию стали в отсутствие H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>. Однако в сероводородной среде защитный эффект обоих ингибиторов достаточно высок, особенно при концентрации 100 и 200 мг/л. Причем ИНКОРГАЗ-11ТД заметно эффективнее второго ингибитора. В его присутствии при указанных концентрациях скорость коррозии даже ниже, чем по данным суточных испытаний в отсутствие ДТ и перемешивания (Таблица 3.13). При совместном присутствии H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> защитный эффект ИНКОРГАЗ-11ТД несколько снижается, а композиции ИНКОРГАЗ-11ТНТ, наоборот, повышается. Оба ингибитора проявляют в присутствии ДТ значительно более высокий защитный эффект, чем в однофазной системе. Видимо, присутствующее дизельное топливо участвует в формировании защитной поверхностной пленки продуктов коррозии и ингибиторов.

### 3.4. Определение мгновенной скорости коррозии методом поляризационного сопротивления

Снижение скорости коррозии во времени наблюдается и в течение суточных испытаний (Рис.3.1). Зафиксировать это возможно, применяя коррозиметр, работающий на основе метода линейного поляризационного сопротивления.

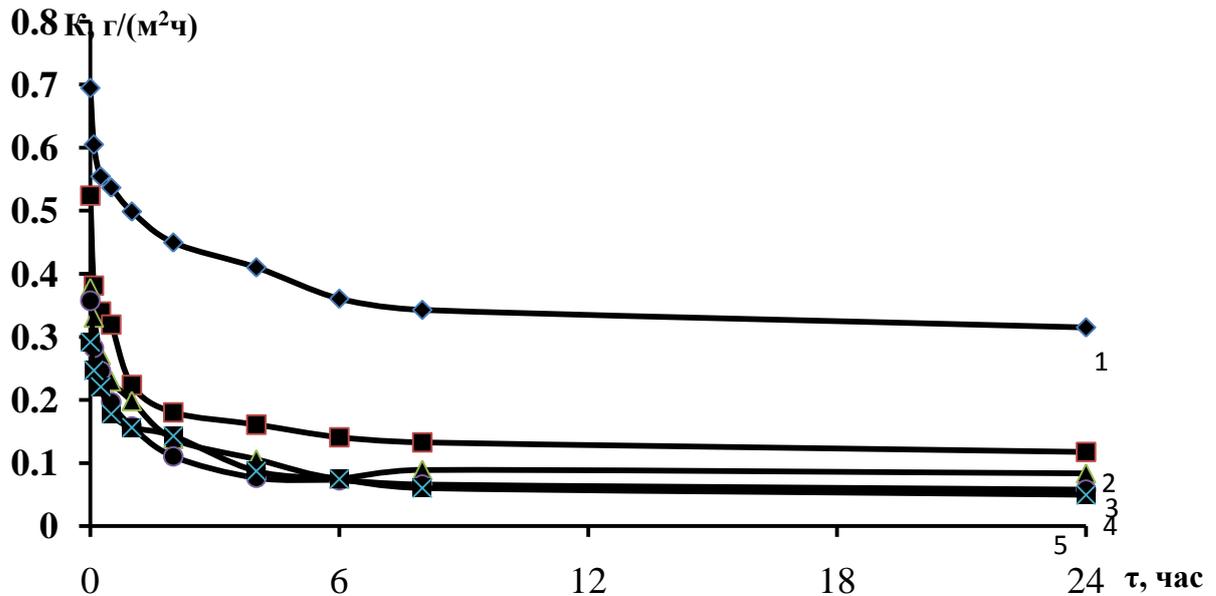


Рис.3.1. Зависимость мгновенной скорости коррозии стали Ст3 от времени в солевом растворе, содержащем 400 мг/л  $H_2S$  в отсутствие ингибитора(1) и при наличии ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД, мг/л: 2- 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200.

Зависимость  $K_t, \tau$  (рис.1), полученная в неингибированном растворе, позволяет оценить с использованием уравнения 2.4 защитный эффект поверхностной пленки [10].

Аналогичная зависимость, приведенная для ингибированного раствора (рис. 3.1), используется и для расчета суммарного защитного эффекта, обусловленного совместным действием защитной пленки и ингибитора за тот же промежуток времени, исходя из предположения об их аддитивности ( $Z_{\text{сум}}$ ) по уравнению 2.3.

Вклад ингибитора ( $Z_{\text{инг}}$ ) в суммарный защитный эффект определяется выражением

$$Z_{инг} = Z_{сум} - Z_{пл}$$

Результаты подобного расчета приведены в таблице 3.16, откуда видно, что вклад поверхностной пленки продуктов коррозии превышает вклад ингибитора, однако последний растет с ростом его концентрации и лишь в присутствии ингибитора достигается высокий суммарный защитный эффект ( $Z_{сум} = 92-93\%$  при  $C_{инг} = 100 - 200$  мг/л).

Таблица 3.16 Вклад в защитный эффект пленки продуктов коррозии  $Z_{пл}$  и ингибитора 11-ТД  $Z_{инг}$  в растворе с 50 г/л NaCl и 400 мг/л  $H_2S$ . Продолжительность испытаний 24 часа.

Концентрация ингибитора	$Z_{пл}, \%$	$Z_{сум}, \%$	$Z_{инг}, \%$
25 мг/л	55	83	28
50 мг/л		88	33
100 мг/л		92	37
200 мг/л		93	38

Аналогичная картина наблюдается и в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТНТ (Рис. 3.2, таблица 3.17), но вклад его в суммарный защитный эффект несколько выше, чем ИНКОРГАЗ 11-ТД.

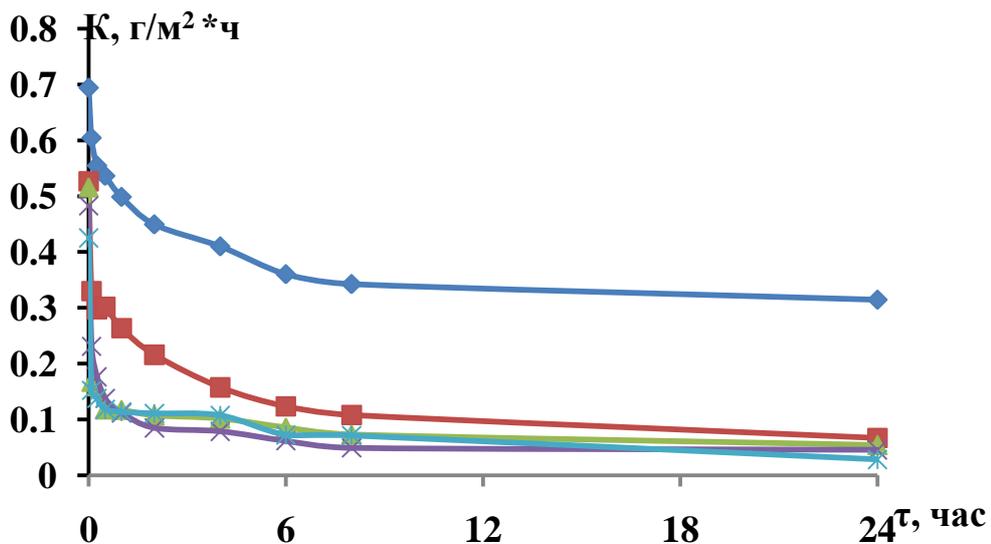


Рис. 3.2. Зависимость мгновенной скорости коррозии стали Ст3 от времени в солевом растворе, содержащем 400 мг/л  $H_2S$  в отсутствие ингибитора (1) и при наличии ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТНТ, мг/л: 2- 25; 3 – 50; 4 – 100

Таблица 3.17. Вклад в защитный эффект пленки продуктов коррозии  $Z_{пл}$  и ингибитора 11-ТНТ  $Z_{инг}$  в растворе с 50 г/л NaCl и 400 мг/л  $H_2S$ . Продолжительность испытаний 24 часа.

Концентрация ингибитора	$Z_{пл},\%$	$Z_{сум},\%$	$Z_{инг},\%$
25 мг/л	55	90	35
50 мг/л		92	37
100 мг/л		93	38
200 мг/л		96	41

Снижение скорости коррозии во времени в течение суточных испытаний наблюдается также и в среде NACE, однако в отсутствие добавок стимуляторов полученные данные подтверждают результаты гравиметрических испытаний о том, что введение ингибиторов приводит к стимулированию коррозии. Но в присутствии сероводорода снижение скорости коррозии наблюдается как в неингибированном, так и в ингибированных растворах (рис.3.3, 3.4).

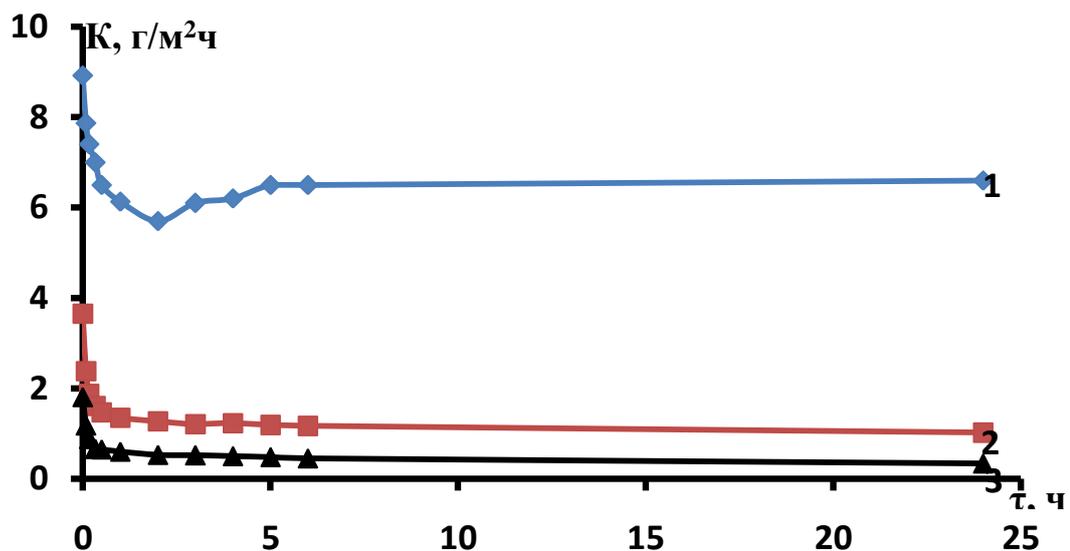


Рис.3.3. Зависимость мгновенной скорости коррозии стали Ст3 от времени в среде NACE, содержащей 400 мг/л  $H_2S$  в отсутствие ингибитора(1) и при наличии ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТНТ, мг/л: 2 – 50; 3 – 100.

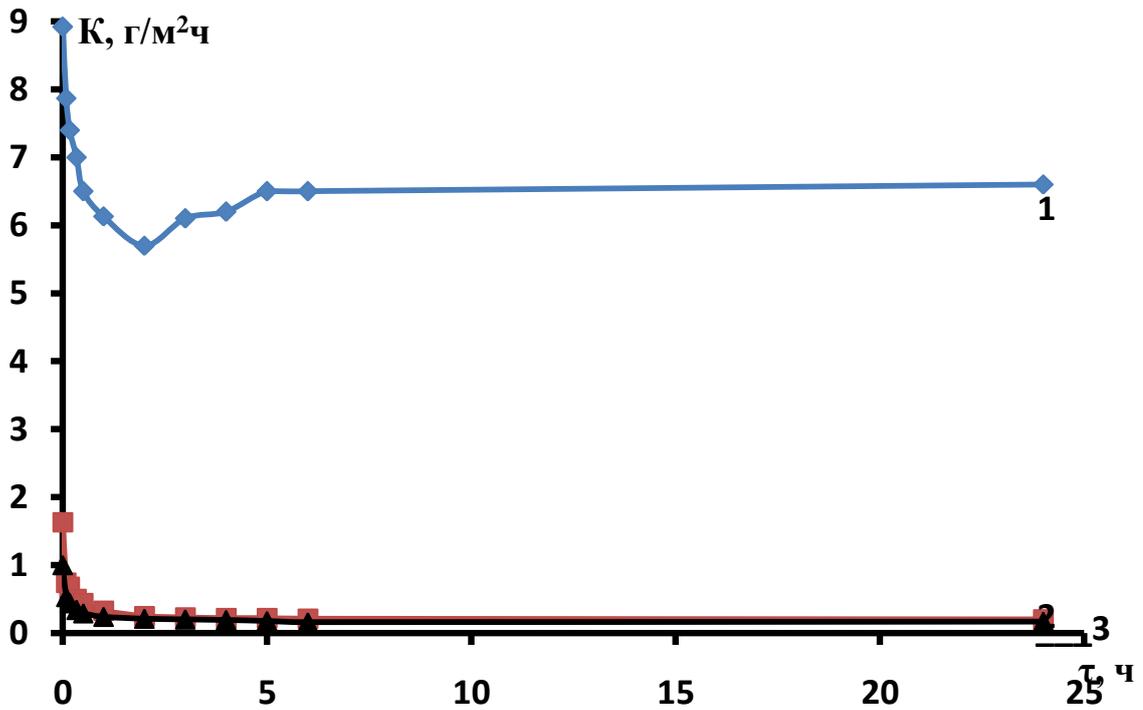


Рис.3.4. Зависимость мгновенной скорости коррозии стали Ст3 от времени в солевом растворе, содержащем 400 мг/л  $H_2S$  в отсутствие ингибитора(1) и при наличии ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД, мг/л: 2 – 50; 3 – 100.

Результаты расчета вклада пленки продуктов коррозии и ингибитора в суммарный защитный эффект системы «пленка/ингибитор» в среде NACE, содержащей 400 мг/л  $H_2S$  по формулам (2.3 – 2.5), представлены в таблицах 3.18 и 3.19.

Таблица 3.18 Вклад в защитный эффект пленки продуктов коррозии  $Z_{пл}$  и ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД  $Z_{инг}$  в растворе NACE с 400 мг/л  $H_2S$ . Продолжительность испытаний 24 часа.

Концентрация ингибитора	$Z_{пл}, \%$	$Z_{сум}, \%$	$Z_{инг}, \%$
50 мг/л	26	88	62
100 мг/л		96	70

Таблица 3.19. Вклад в защитный эффект пленки продуктов коррозии  $Z_{пл}$  и ингибитора 11-ТД  $Z_{инг}$  в растворе в растворе NACEc 400 мг/л  $H_2S$ . Продолжительность испытаний 24 часа.

Концентрация ингибитора	$Z_{пл}, \%$	$Z_{сум}, \%$	$Z_{инг}, \%$
50 мг/л	26	98	72
100 мг/л		98	72

Полученные результаты показывают, что вклад пленки продуктов коррозии в суммарный защитный эффект в среде NACE заметно ниже и соответственно здесь возрастает роли ингибиторов. Суммарный защитный эффект несколько выше в присутствии добавки 11-ТД.

Однако, как было выше показано, снижение скорости коррозии во времени продолжается не только в течение суток, но и при более длительных коррозионных испытаниях. Поэтому, взяв за основу скорость коррозии в первые сутки, можно рассчитать вклад пленки продуктов коррозии и ингибитора в последующие 9 суток, используя формулы:

$$Z_{пл}, \% = 100(K_{\tau=1} - K_{\tau=10}) / K_{\tau=1} \quad (3.1)$$

$$Z_{сум}, \% = 100(K_{\tau=1} - K_{\tau=10, инг}) / K_{\tau=1} \quad (3.2)$$

где  $K_{\tau=1}$ ,  $K_{\tau=10}$  и  $K_{\tau=10, инг}$  – скорости коррозии стали в неингибированном растворе в первые сутки, через 10 суток и в ингибированном растворе через 10 суток.

Расчеты, проведенные для данных, полученных в среде NACE в присутствии 400 мг/л  $H_2S$  и  $H_2S + CO_2$  по данным таблиц 3.13 и 3.14 и представлены в таблицах 3.20 и 3.21.

Таблица 3.20. Вклад в суммарный защитный эффект пленки продуктов коррозии ( $Z_{пл}$ ) и ингибитора 11-ТД ( $Z_{инг}$ ) в растворе NACEc400 мг/л  $H_2S$  и  $H_2S + CO_2$ , по результатам суточных и десятисуточных коррозионных испытаний.

Концентрация ингибитора	с $H_2S$		
	$Z_{пл},\%$	$Z_{сум},\%$	$Z_{инг},\%$
100 мг/л	45	92	47
200 мг/л		89	44
Концентрация ингибитора	с $H_2S + CO_2$		
	$Z_{пл},\%$	$Z_{сум},\%$	$Z_{инг},\%$
100 мг/л	15	86	71
200 мг/л		88	73

Таблица 3.21. Вклад в суммарный защитный эффект пленки продуктов коррозии ( $Z_{пл}$ ) и ингибитора 11-ТНТ ( $Z_{инг}$ ) в растворе NACEc 400 мг/л  $H_2S$  и  $H_2S + CO_2$ , по данным суточных и десятисуточных коррозионных испытаний.

Концентрация ингибитора, мг/л	с $H_2S$		
	$Z_{пл},\%$	$Z_{сум},\%$	$Z_{инг},\%$
50	45	92	47
100		88	43
200		94	49
Концентрация ингибитора, мг/л	с $H_2S + CO_2$		
	$Z_{пл},\%$	$Z_{сум},\%$	$Z_{инг},\%$
50	15	88	73
100		82	67
200		84	69

Как видно из приведенных данных, увеличение продолжительности коррозионных испытаний в среде NACEc $H_2S$  приводит к росту вклада пленки продуктов коррозии в суммарный защитный эффект и снижению вклада ингибитора. При совместном присутствии  $H_2S$  и  $CO_2$ , наоборот, наблюдается снижение вклада пленки и рост вклада как одного, так и другого ингибитора. Очевидно, образование карбонатов железа, наряду с сульфидами, снижает защитные свойства пленки продуктов коррозии.

## Глава 4. Электрохимические методы исследования ингибирования коррозии стали

### 4.1. Поляризационные измерения

На рис 4.1-4.3 приведены поляризационные кривые, измеренные на стали в солевой среде в отсутствие и в присутствии ингибитора Инкоргаз 11-ТНТ. В присутствии сероводорода (100 и 400 мг/л) ингибитор вызывает преимущественное торможение анодного процесса, о чем свидетельствует также смещение потенциала коррозии в положительную сторону. Катодный процесс при этом несколько облегчается (Рис. 4.2-4.3). При совместном присутствии в растворе  $H_2S$  и  $CO_2$  (Рис. 4.1) ингибитор практически не влияет на катодный процесс и лишь замедляет анодный.

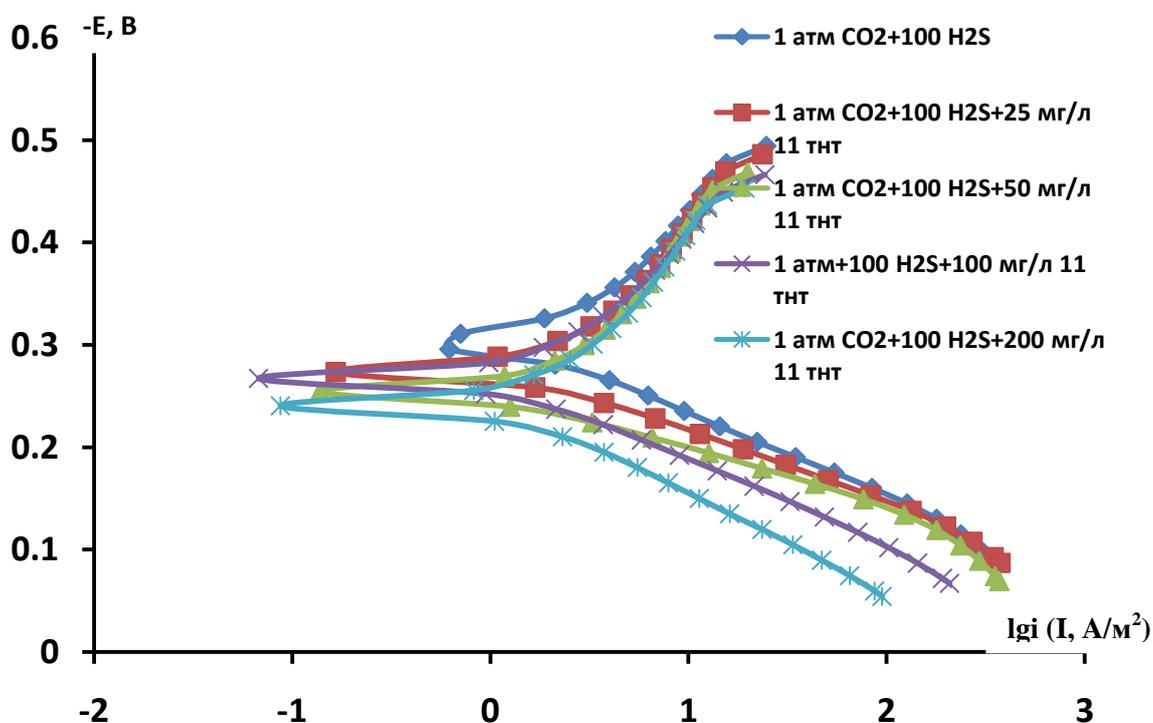


Рис. 4.1. Поляризационные кривые на стали Ст3 в солевой среде с  $H_2S$  (100 мг/л) и  $CO_2$  (1 атм) в отсутствие и в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТНТ

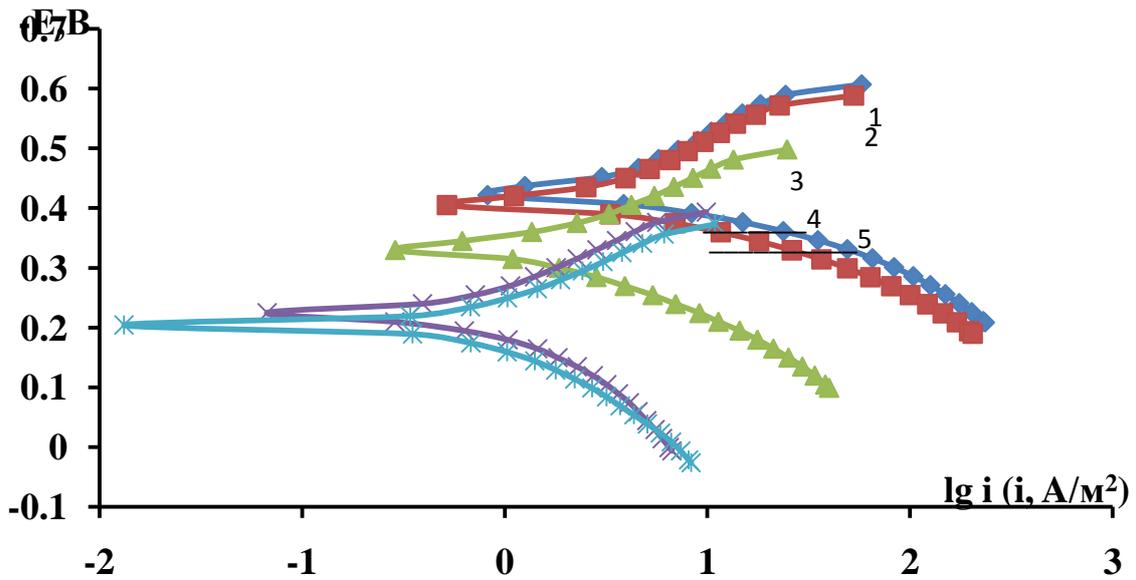


Рис. 4.2. Поляризационные кривые на стали Ст3 в солевой среде с  $H_2S$  (100 мг/л) в отсутствие и в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТНТ (1- без ингибитора, 2- 25мг/л, 3- 50 мг/л, 4- 100 мг/л, 5- 200 мг/л)

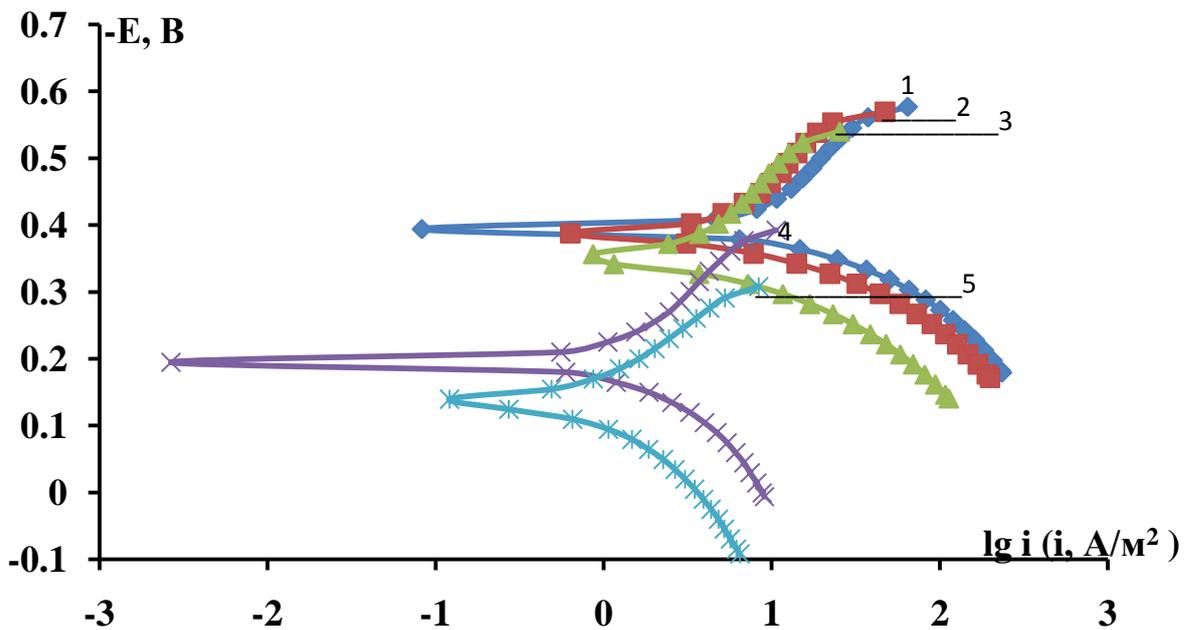


Рис. 4.3. Поляризационные кривые на стали Ст3 в солевой среде с  $H_2S$  (400 мг/л) в отсутствие и в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТНТ (1- без ингибитора, 2- 25мг/л, 3- 50 мг/л, 4- 100 мг/л, 5- 200 мг/л)

Практически такое же влияние на катодный и анодный процессы оказывает в солевой среде и ингибитор Инкоргаз 11-ТД (рис. 4.4.-4.5). Однако при

совместном присутствии обоих стимуляторов коррозии этот ингибитор несколько облегчает катодный процесс при существенном торможении анодного и смещении потенциала в положительном направлении. Эти эффекты усиливаются с ростом концентрации ингибитора.

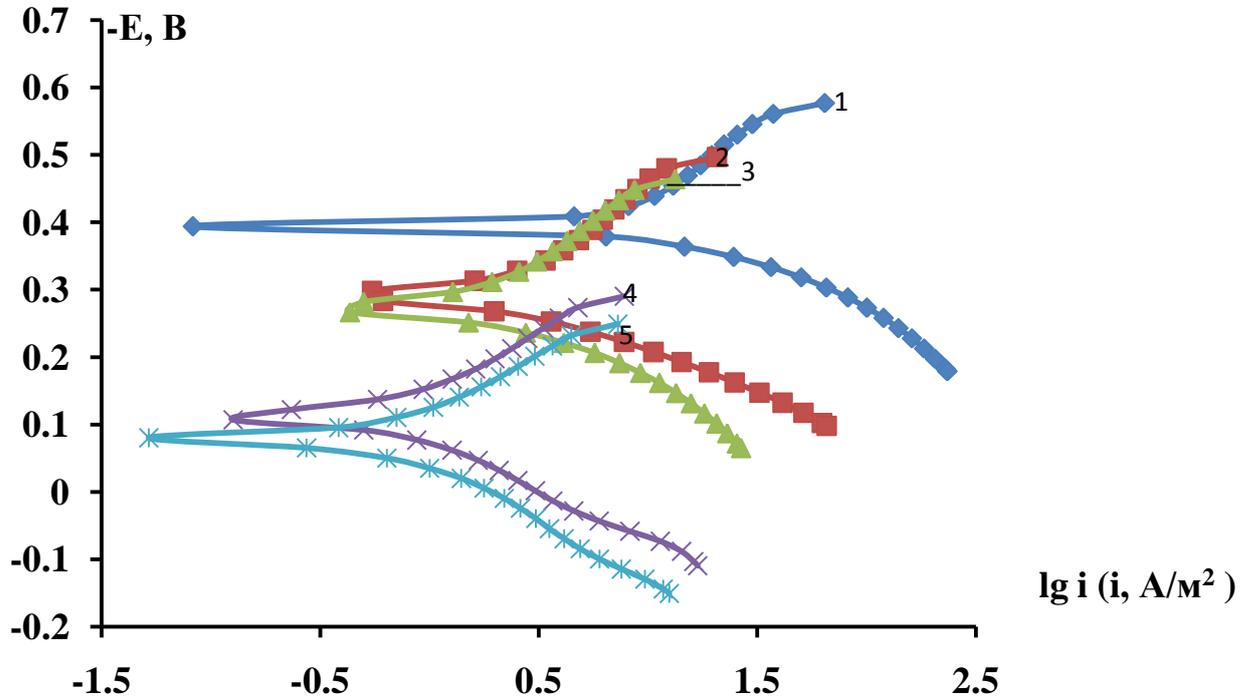


Рис. 4.4. Поляризационные кривые на стали Ст3 в солевой среде с  $H_2S$  (400 мг/л) в отсутствие и в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД (1- без ингибитора, 2- 25 мг/л, 3- 50 мг/л, 4- 100 мг/л, 5- 200 мг/л)

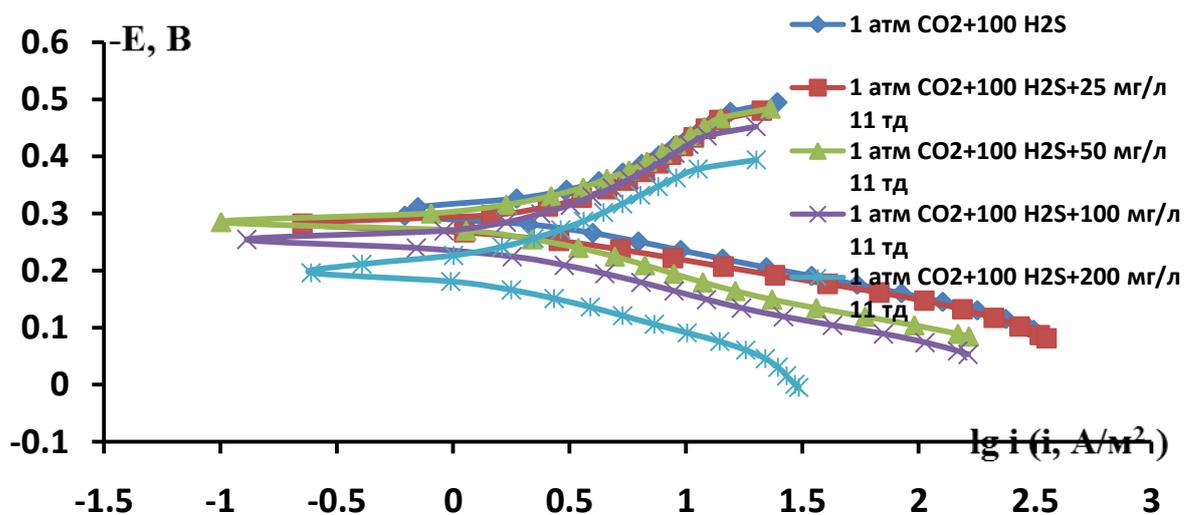


Рис. 4.5. Поляризационные кривые на стали Ст3 в солевой среде с  $H_2S$  (100 мг/л) и  $CO_2$  (1 ат) в отсутствие и в присутствии ингибитора Инкоргаз 11-ТД.

На рис. 4.6 приведены поляризационные кривые в среде NACE в присутствии ингибитора Инкоргаз-11ТД, полученные в первые полчаса после погружения электрода в раствор. Ингибитор замедляет катодный процесс и ускоряет анодный, чему соответствует смещение потенциала коррозии в отрицательную сторону. Из рисунка видно, что скорость коррозии при этом существенно не замедляется. Это согласуется с данными гравиметрических измерений в среде NACE без добавок стимуляторов коррозии, где скорость коррозии, по данным суточных измерений, уменьшается незначительно (Табл. 3.13).

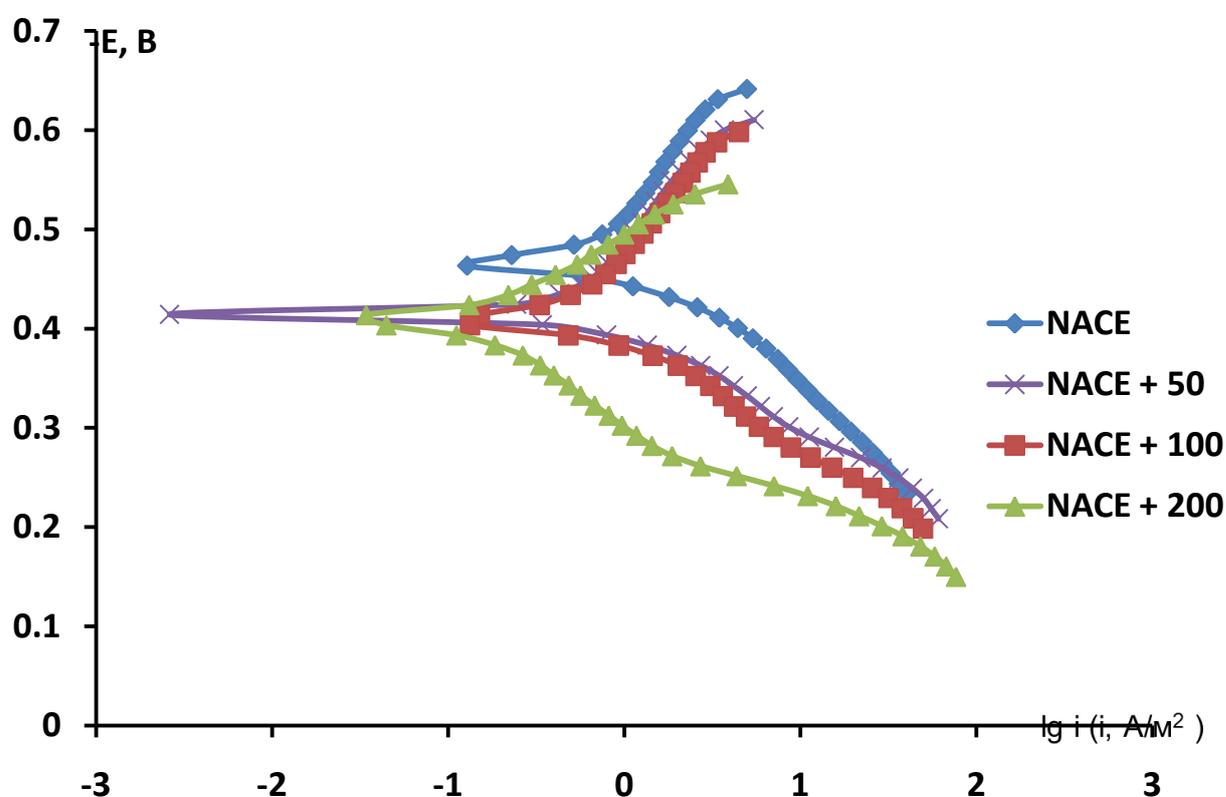


Рис. 4.6. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде NACE в отсутствие и в присутствии ингибитора Инкоргаз 11-ТД.

В присутствии сероводорода в среде NACE картина существенно изменяется (рис. 4.7). При наличии в жидкой фазе 50 мг/л Инкоргаз 11-ТД наблюдается торможение анодной реакции ионизации металла и ускорение катодного процесса. При увеличении концентрации ингибитора до 100 мг/л ускорение катодного процесса уменьшается, а величина предельного катодного тока становится меньше, чем в отсутствие ингибитора. Анодный

процесс существенно замедляется. При концентрации ингибитора 200 мг/л замедляются уже оба электродные процессы, что соответствует заметному снижению скорости коррозии стали.

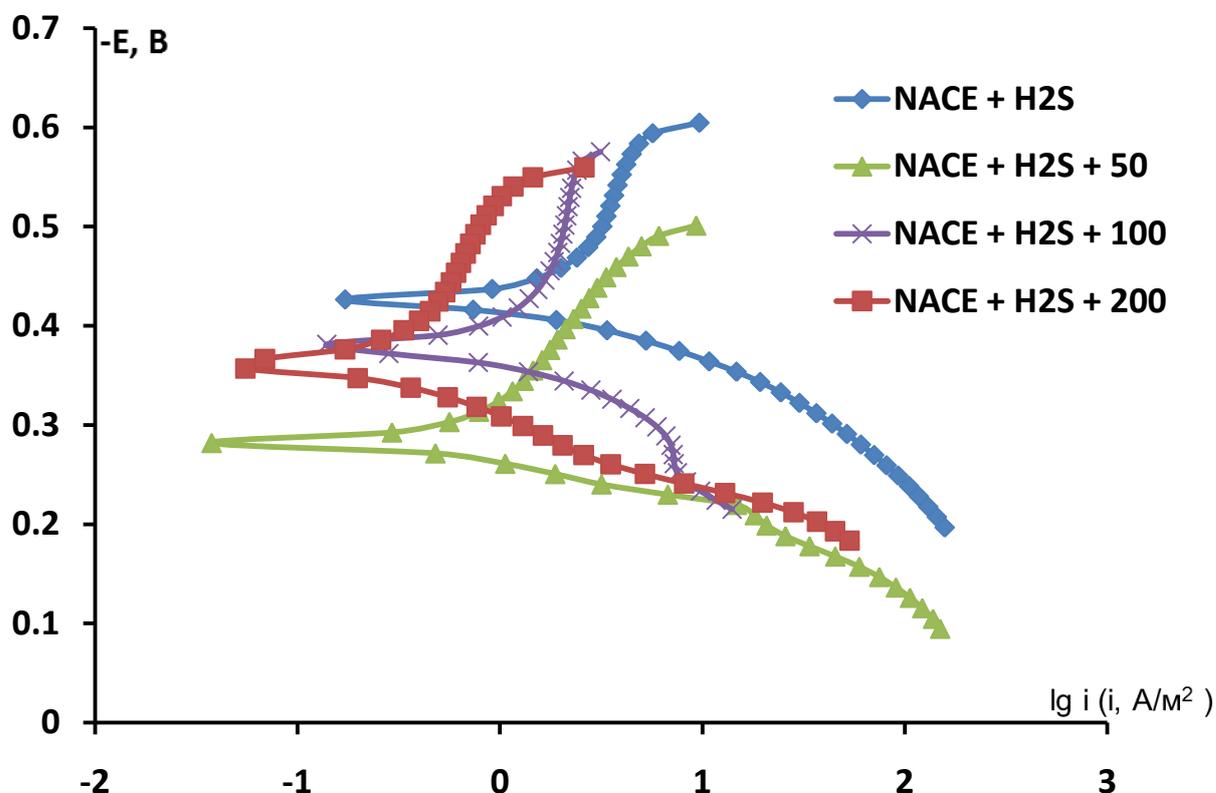
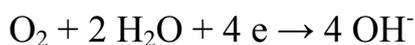


Рис. 4.7. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде NACE с 400 мг/л  $H_2S$  в отсутствие и в присутствии ингибитора Инкоргаз 11-ТД.

При наличии в среде NACE одновременно сероводорода и углекислого газа в присутствии 50 и 100 мг/л ингибитора наблюдается замедление анодного процесса практически в равной степени при слабом ускорении катодного процесса в кинетической области, предельные же катодные токи совпадают с его величиной в отсутствие ингибитора (рис. 4.8). Возрастание концентрации ингибитора до 200 мг/л сопровождается увеличением торможения реакции анодной ионизации стали, но при этом повышаются скорость катодного процесса и предельный катодный ток. Катодным процессом являются параллельно протекающие реакции восстановления растворенного кислорода и ионов гидроксония:



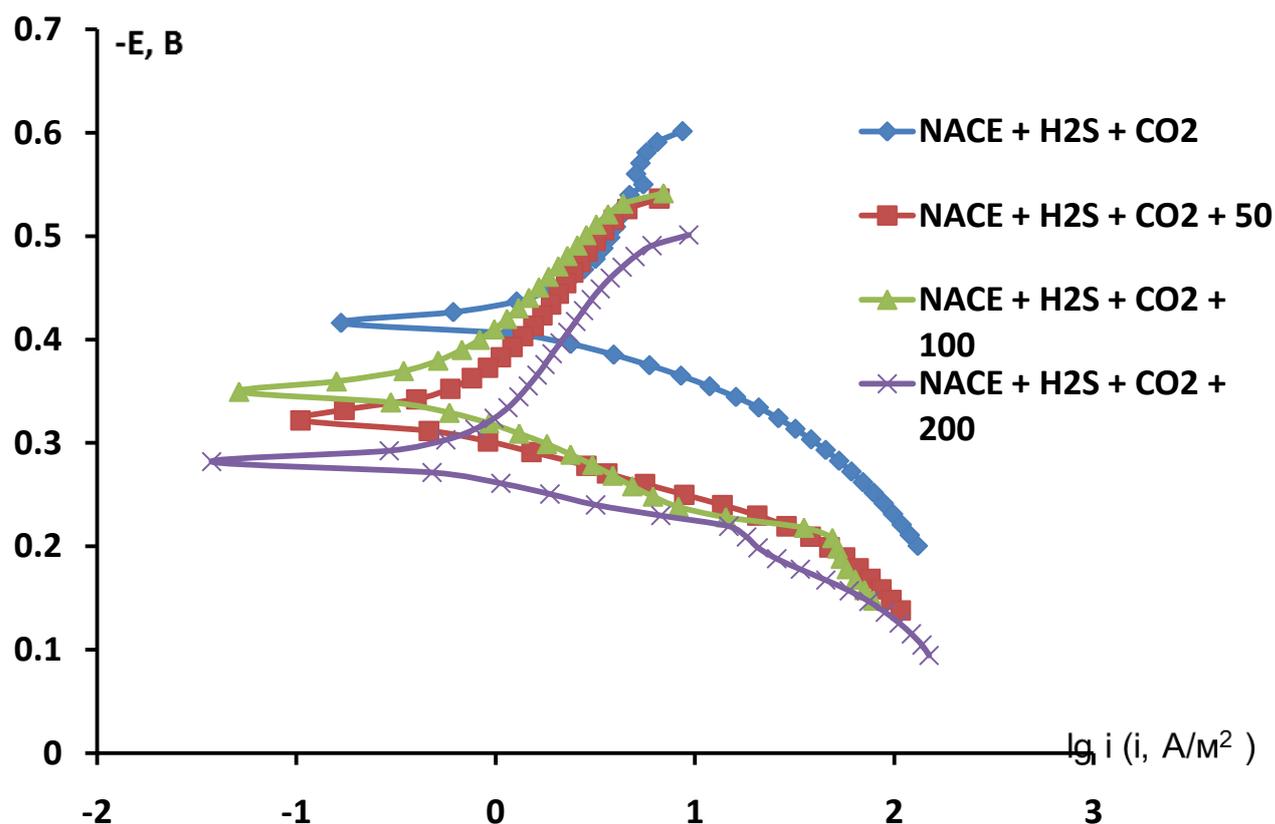
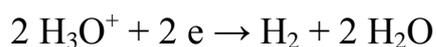


Рис. 4.8. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде NACE, насыщенной  $\text{H}_2\text{S}$  (400 мг/л) и  $\text{CO}_2$  (1 атм.) в отсутствие и присутствии ингибитора Инкоргаз 11-ТД.

Приведенные поляризационные измерения качественно согласуются с результатами гравиметрических испытаний.

#### 4.2. Исследование ингибирования коррозии стали методом импедансной спектроскопии

Импедансные измерения проведены в рабочих растворах при разной концентрации ингибиторов. Вид годографов показан на рис. 4.1, откуда видно, что они представляют собой искаженные полуокружности, диаметр которых увеличивается с ростом продолжительности экспозиции электрода, что говорит об увеличении общего сопротивления системы. Это согласуется с ранее сделанным заключением на основе гравиметрических коррозионных испытаний о снижении скорости коррозии стали во времени в результате

образования защитной пленки труднорастворимых продуктов коррозии стали.

Для обработки экспериментальных данных была использована эквивалентная электрическая схема (рис.4.2), использованная ранее в аналогичных экспериментах [137, 150, 151]

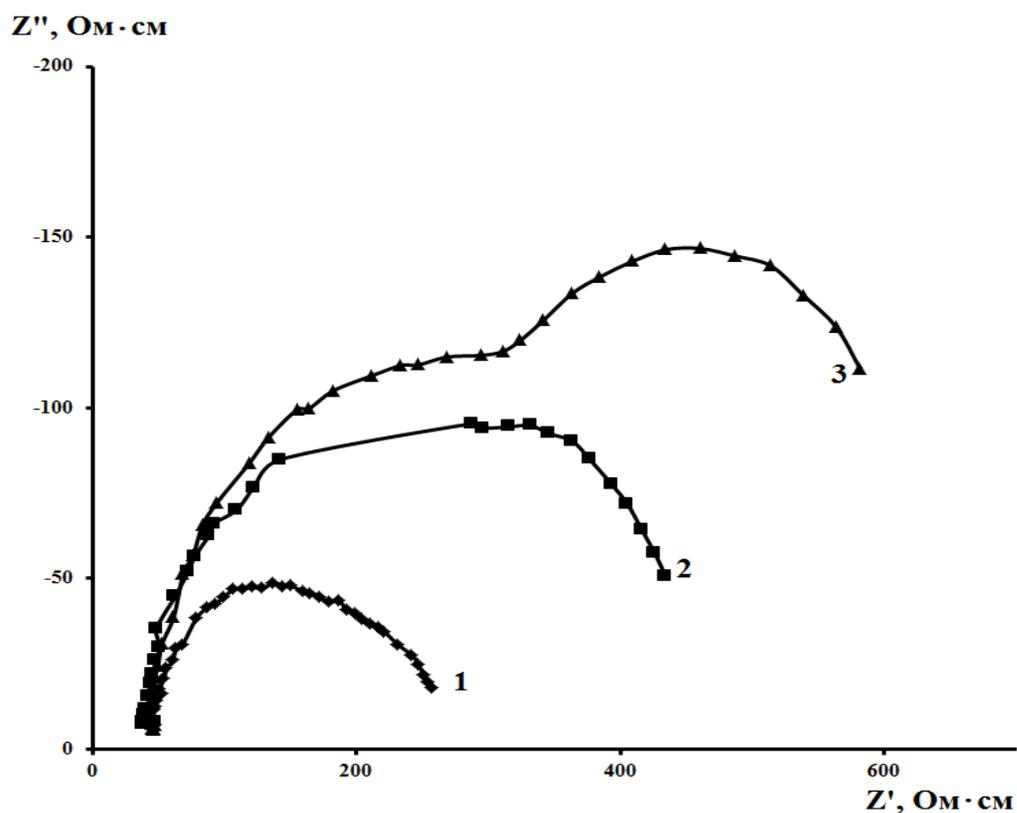


Рис.4.1. Диаграмма Найквиста при  $E_{кор}$  в среде, насыщенной  $H_2S$  (400 мг/л). Время выдержки электрода в растворе, ч: 1 – 0,25 ; 2 - 8; 3 – 24. (Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия - данным, рассчитанным на основе эквивалентной схемы рис.4.2).

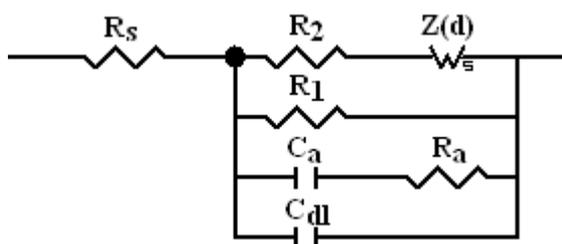


Рис.4.2. Эквивалентная схема, используемая для анализа импедансных данных, полученных на электроде в неингибированных и ингибированных растворах.

В схеме рис.4.2  $R_s$ - сопротивление раствора электролита,  $C_{dl}$ - емкость двойного электрического слоя,  $R_1$ - сопротивление переноса заряда в анодном процессе,  $C_a$ ,  $R_a$ - емкость и сопротивление адсорбции промежуточных соединений анодной реакции. Катодному процессу отвечает последовательное соединение сопротивления переноса заряда  $R_2$  и диффузионного импеданса  $Z_D$ . Использован обобщенный конечный импеданс диффузии  $Z_D=R_D th(j\omega\tau)^p/(j\omega\tau)^p$ , где  $0 < p < 1$ ,  $R_D= RT\delta/(n^2F^2c_sD)$  - сопротивление массопереноса,  $\tau=\delta^2/D$  - характеристическое время диффузии,  $\delta$  - толщина диффузионного слоя,  $D$  - коэффициент диффузии,  $c_s$ - поверхностная концентрация электроактивных частиц. Величина  $p \neq 0,5$  может быть обусловлена, например, таким эффектом, как несохранение количества диффундирующих частиц в диффузионном слое, задержка некоторых частиц на относительно длительное время в определенных точках диффузионного слоя [151], что определяется наличием на поверхности металла слоев нерастворимых продуктов коррозии. Численные значения элементов эквивалентной схемы, полученных при обработке импедансных измерений, проведенных в солевой среде с ингибитором ИНКОРГАЗ 11-ТНТ приведены в таблицах 4.1 -4.10.

*Таблица 4.1. Численные значения параметров эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в солевой среде, содержащей 100 мг/л  $H_2S$*

Параметр	t=0, час	t=8, час	t=24, час
$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	1,5	1,4	1,3
$R_D$ , Ом·см <sup>2</sup>	471,3	558,2	1231
$\tau$ , с	21,5	15,6	2,3
$p$	0,689	0,724	0,676
$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	12,7	45,8	67,5
$C_a$ , Ф/см <sup>2</sup>	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$8,74 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup>	243,4	228,0	253,8
$C_{dl}$ , Ф/см <sup>2</sup>	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$R_s$ , Ом·см <sup>2</sup>	9,2	8,7	8,7

Таблица 4.2. Численные значения параметров эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в солевой среде, содержащей 100 мг/л  $H_2S$  + 25 мг/л ИНКОРГАЗ-11-ТНТ

Параметр	t=0, час	t=8, час	t=24, час
$R_2, Ом \cdot см^2$	2,76	1,05	0,97
$R_D, Ом \cdot см^2$	348,8	369,5	462,9
$\tau, с$	3,6	3,3	4,9
$\rho$	0,51	0,62	0,57
$R_1, Ом \cdot см^2$	148,5	233	224,8
$C_a, Ф/см^2$	0,012	0,017	0,021
$R_a, Ом \cdot см^2$	184	161,2	179
$C_{dl}, Ф/см^2$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$R_s, Ом \cdot см^2$	9,8	5,3	3,2

Таблица 4.3. Численные значения параметров эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в солевой среде, содержащей 100 мг/л  $H_2S$  + 50 мг/л ИНКОРГАЗ-11-ТНТ

Параметр	t=0, час	t=8, час	t=24, час
$R_2, Ом \cdot см^2$	6,625	3,324	2,948
$R_D, Ом \cdot см^2$	1037	2694	3332
$\tau, с$	18,6	14,3	17,7
$\rho$	0,5	0,67	0,71
$R_1, Ом \cdot см^2$	235,7	445,1	743,2
$C_a, Ф/см^2$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
$R_a, Ом \cdot см^2$	6,7	35,1	119,9
$C_{dl}, Ф/см^2$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
$R_s, Ом \cdot см^2$	4,01	4,22	4,09

Таблица 4.4. Численные значения параметров эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в солевой среде, содержащей 100 мг/л  $H_2S$  + 100 мг/л ИНКОРГАЗ-11-ТНТ

Параметр	t=0, час	t=8, час	t=24, час
$R_2, Ом \cdot см^2$	41,56	7,864	6,579
$R_D, Ом \cdot см^2$	1132	441,4	168,1
$\tau, с$	12,3	79,9	54,8
$\rho$	0,53	0,472	0,42
$R_1, Ом \cdot см^2$	340,4	397,2	615,2
$C_a, Ф/см^2$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
$R_a, Ом \cdot см^2$	770,2	21,5	10,2
$C_{dl}, Ф/см^2$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$
$R_s, Ом \cdot см^2$	27,8	36,6	29,8

Таблица 4.5. Численные значения параметров эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в солевой среде, содержащей 100 мг/л  $H_2S$  + 200 мг/л ИНКОРГАЗ-11-ТНТ

Параметр	t=0, час	t=8, час	t=24, час
$R_2, Ом \cdot см^2$	21,7	38,1	10,4
$R_D, Ом \cdot см^2$	1582	1295	636,7
$\tau, с$	23,2	33,6	43,5
$\rho$	0,35	0,54	0,39
$R_1, Ом \cdot см^2$	459,0	468,0	511,0
$C_a, Ф/см^2$	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$2,62 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$
$R_a, Ом \cdot см^2$	158,7	32,51	108,3
$C_{dl}, Ф/см^2$	$1,40 \cdot 10^{-6}$	$0,19 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$
$R_s, Ом \cdot см^2$	4,34	7,5	6,2

Таблица 4.6. Численные значения параметров эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в солевой среде, содержащей 400 мг/л  $H_2S$

Параметр	t=0, час	t=8, час	t=24, час
$R_2, Ом \cdot см^2$	0,77	2,256	7,45
$R_D, Ом \cdot см^2$	114,3	168,3	411,2
$\tau, с$	32,64	26,76	36,74
$\rho$	0,455	0,56	0,574
$R_1, Ом \cdot см^2$	19,6	43,4	67,6
$C_a, Ф/см^2$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$
$R_a, Ом \cdot см^2$	0,454	0,372	2,116
$C_{dl}, Ф/см^2$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
$R_s, Ом \cdot см^2$	3,55	1,73	1,8

Таблица 4.7. Численные значения параметров эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в солевой среде, содержащей 400 мг/л  $H_2S$  + 25 мг/л ИНКОРГАЗ-11-ТНТ

Параметр	t=0, час	t=8, час	t=24, час
$R_2, Ом \cdot см^2$	13,96	9,232	1,412
$R_D, Ом \cdot см^2$	654,4	730,9	788,1
$\tau, с$	33,83	26,4	16,05
$\rho$	0,438	0,451	0,496
$R_1, Ом \cdot см^2$	154	284,5	271,8
$C_a, Ф/см^2$	$7,82 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$
$R_a, Ом \cdot см^2$	46	66,46	42,04
$C_{dl}, Ф/см^2$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
$R_s, Ом \cdot см^2$	6,25	4,5	3,17

Таблица 4.8. Численные значения параметров эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в солевой среде, содержащей 400 мг/л  $H_2S$  + 50 мг/л ИНКОРГАЗ-11-ТНТ

Параметр	t=0, час	t=8, час	t=24, час
$R_2, Ом \cdot см^2$	5,4	3,7	5,5
$R_D, Ом \cdot см^2$	285,1	95,18	106,2
$\tau, с$	34,2	25,0	99,2
$\rho$	0,44	0,34	0,32
$R_1, Ом \cdot см^2$	132,1	184,5	217,4
$C_a, Ф/см^2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$R_a, Ом \cdot см^2$	9,5	3,5	4,2
$C_{dl}, Ф/см^2$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$R_s, Ом \cdot см^2$	2,8	2,7	2,5

Таблица 4.9. Численные значения параметров эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в солевой среде, содержащей 400 мг/л  $H_2S$  + 100 мг/л ИНКОРГАЗ-11-ТНТ

Параметр	t=0, час	t=8, час	t=24, час
$R_2, Ом \cdot см^2$	19,2	1,1	0,6
$R_D, Ом \cdot см^2$	2603	835,0	987
$\tau, с$	26,5	14,5	11,6
$\rho$	0,4	0,51	0,6
$R_1, Ом \cdot см^2$	223,4	291,1	227
$C_a, Ф/см^2$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
$R_a, Ом \cdot см^2$	69,12	32,51	42
$C_{dl}, Ф/см^2$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
$R_s, Ом \cdot см^2$	3,3	1,2	2,1

Таблица 4.10. Численные значения параметров эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в солевой среде, содержащей 400 мг/л  $H_2S$  + 200 мг/л ИНКОРГАЗ-11-ТНТ

Параметр	t=0, час	t=8, час	t=24, час
$R_2, Ом \cdot см^2$	16	6	7
$R_D, Ом \cdot см^2$	2075	400,2	372,7
$\tau, с$	19,3	9,1	5,9
$\rho$	0,4	0,4	0,5
$R_1, Ом \cdot см^2$	342,8	432,9	319,2
$C_a, Ф/см^2$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
$R_a, Ом \cdot см^2$	76,3	59,8	30,4
$C_{dl}, Ф/см^2$	$0,24 \cdot 10^{-6}$	$0,75 \cdot 10^{-6}$	$0,93 \cdot 10^{-6}$
$R_s, Ом \cdot см^2$	7,5	3,9	3,8

Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что емкость двойного электрического слоя уменьшается по мере увеличения концентрации ингибитора, что свидетельствует о его адсорбции. Сопротивление переноса заряда в анодной реакции  $R_1$  в сероводородсодержащих средах в отсутствие ингибитора невелико, но имеет тенденцию к увеличению во времени, что может быть связано с формированием защитной пленки продуктов коррозии. При введении ингибитора величина  $R_1$  имеет тенденцию к возрастанию с увеличением концентрации ингибитора. Это согласуется с преимущественным торможением анодной реакции в присутствии ингибитора, по данным поляризационных измерений. Расчет защитного эффекта ингибитора по величине  $R_1$  в ингибированном и неингибированном растворах по формуле (2.7) дает удовлетворительное согласие с величиной  $Z$ , рассчитанной по величинам  $K$ , определенным в гравиметрических испытаниях. Например, для солевой среды, содержащей 100 мг/л  $H_2S$  величина  $Z$ , рассчитанная по  $R_1$  при  $C_{инг} = 200$  мг/л (ТНТ) при  $\tau = 24$  часа, составляет 86%, тогда как по данным гравиметрических испытаний эта величина равна 85% (таблица 3.1).

Снижение емкости двойного слоя с ростом концентрации ингибитора позволяет рассчитать степень заполнения поверхности ингибитором  $\Theta$  по формуле

$$\Theta = (C_0 - C)/(C_0 - C_1),$$

где  $C_0$ ,  $C$  и  $C_1$  – емкости двойного электрического слоя в растворе без добавок ингибитора, с добавкой ингибитора и при максимальном заполнении поверхности электрода частицами ингибитора соответственно.

На рис. 4.3 в качестве примера приведена зависимость  $C_{dl} = f(1/C_{инг})$  для ингибиторной композиции ИНКОРГАЗ 11-ТНТ в солевой среде, содержащей 100 мг/л  $H_2S$ . Экстраполяция данной зависимости до пересечения с осью ординат позволяет определить величину  $C_1$ .

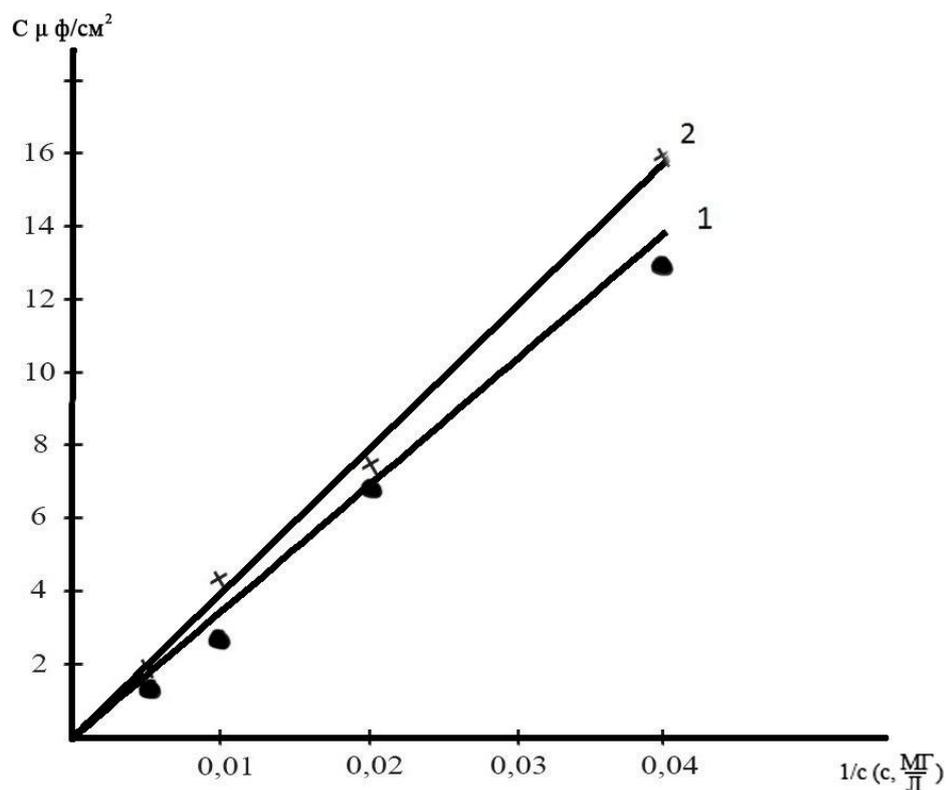
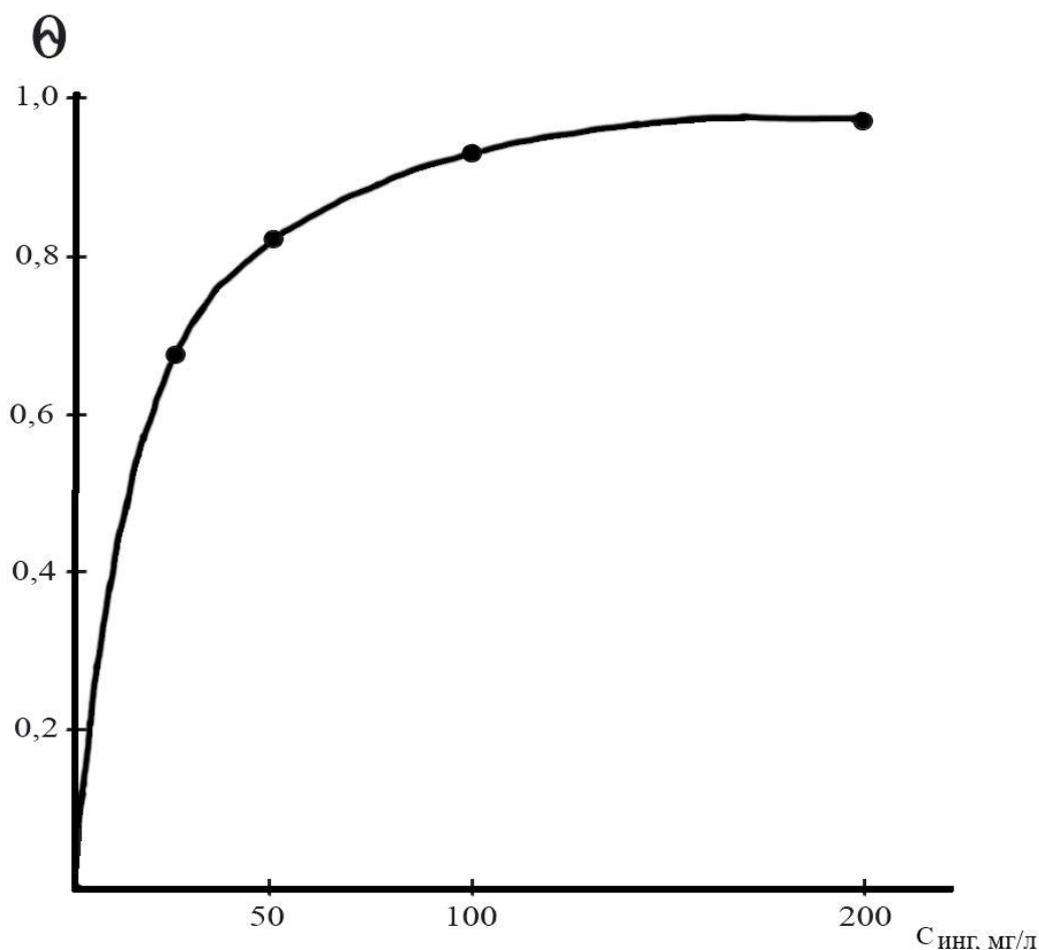


Рис. 4.3. Зависимость  $C_{дб}$ ,  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  от  $1/C_{инг}$  в солевой среде содержащей 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ. Время выдержки электрода в растворе 1 – 15 мин, 2 – 24 ч.

Значения степеней заполнения поверхности стального электрода ингибитором, рассчитанные указанным методом, в растворе, содержащем 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ , имеют следующие значения:

$C_{инг}$ , мг/л	25	50	100	200
$\Theta$	0.68	0.83	0.93	0.97

Степень заполнения поверхности в сероводородной среде достигает высоких значений уже при концентрации ингибитора 25 мг/л и несколько увеличивается с ее дальнейшим ростом (Рис. 4.4.).



*Рис. 4.4. Зависимость степени заполнения поверхности стали ингибитором ИНКОРГАЗ-11ТНТ в солевой среде, содержащей 100 мг/л сероводорода.*

Зависимость  $\Theta - c_{\text{инг}}$ , имеет вид кривой, асимптотически приближающейся к значению  $\Theta=1$  (рисунок 4.4), в полулогарифмических координатах  $\Theta=f(\lg c_{\text{инг}})$  она имеет линейный вид (рисунок 4.3). Это характерно как для изотермы Фрумкина, так и для изотермы Темкина и некоторых других изотерм. Выбор изотермы определяется положением минимума зависимости  $d \ln c_{\text{инг}}/d\Theta$  от  $\Theta$ [152]. Поскольку для полученной изотермы адсорбции ИНКОРГАЗ-11-ТНТ, в частности, в среде с 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ , по данным измерений через 15 минут экспозиции, он находится при  $\Theta = 0,5$ , можно полагать, что адсорбция ингибирующей композиции описывается уравнением Фрумкина

$$Bc = [\Theta/(1-\Theta)]\exp(-2a\Theta) \quad (4.1),$$

где  $a$  – аттракционная постоянная, характеризующая взаимодействие между адсорбированными частицами,  $B$  – константа адсорбционного взаимодействия. В пользу изотермы Фрумкина по сравнению с изотермой Темкина свидетельствует также расчет, проведенный по методу Б.И. Подловченко и Б.Б. Дамаскина [154], согласно которому разница между величинами  $f_a = d \ln c_{\text{инг}}/d\Theta$  и  $f_b = -2a$  (при  $\Theta=0,5$ ) удовлетворяет неравенству  $f_a - f_b \geq 4$ , что и наблюдается в нашем случае.

Расчет величины  $a$  был проведен по методике, описанной в [152]. Было получено положительное значение  $a$ , равное 0.386, что свидетельствует о притягательном взаимодействии частиц адсорбата. Зная  $a$ , согласно (4.1.), была рассчитана величина  $B$  для каждого значения  $\Theta$  по формуле

$$B = \{\Theta/[c(1-\Theta)]\}\exp(-2a\Theta)$$

и ее среднее значение  $B_{\text{ср}} = 0.06$  л/мг. Зная  $B$ , можно рассчитать свободную энергию адсорбции ( $\Delta G_{\text{ads}}^0$ ) по формуле [154]

$$B = (1/55,5)\exp(-\Delta G_{\text{ads}}^0/RT),$$

откуда  $-\Delta G_{\text{ads}}^0 = RT \ln(55,5B)$ , (4.2)

где 55,5 – это концентрация воды в моль/л, которая в мг/л равна  $10^6$ . После подстановки этой величины в (4.2) имеем

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln(B \cdot 10^6)$$

Рассчитанная величина  $\Delta G_{\text{ads}}^0 = -27.2$  кДж/моль.

Однако следует иметь в виду, что адсорбция частиц ингибитора происходит путем вытеснения с поверхности стали адсорбированных молекул воды, поскольку железо (сталь) является гидрофильным металлом. Поэтому рассчитанная величина на самом деле представляет собой изменение свободной энергии, обусловленное затратами энергии на вытеснение молекул воды и выделением энергии непосредственно за счет адсорбции. Поэтому реальная величина  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  должна включать в себя величину энергии, затраченной на вытеснение адсорбированных молекул воды. Естественно она должна быть

заметно выше полученного значения, что свидетельствует о хемосорбции ингибитора на поверхности стали.

При концентрации сероводорода, равной 400 мг/л, в солевой среде емкость двойного электрического слоя характеризуется очень низкими значениями в присутствии 25 мг/л ингибитора, т.е. уже при этой концентрации достигаются высокие степени заполнения поверхности ингибитором. Видимо, рост концентрации сероводорода способствует адсорбции ингибитора на поверхности стали.

Диаграмма Найквиста, полученная на стали в среде NACEc 400 мг/л сероводорода, приведена на рис. 4.5. Она имеет вид растянутой полуокружности. Годографы в среде NACEc 400 мг/л  $H_2S$  и  $CO_2$  (1 ат) в присутствии 50 и 100 мг/л ИНКОРГАЗ 11-ТД приведены на рис. 4.6-4.7. Они представляют собой сочетание нескольких полуокружностей. Значения элементов эквивалентной схемы приведены в таблице 4.11.

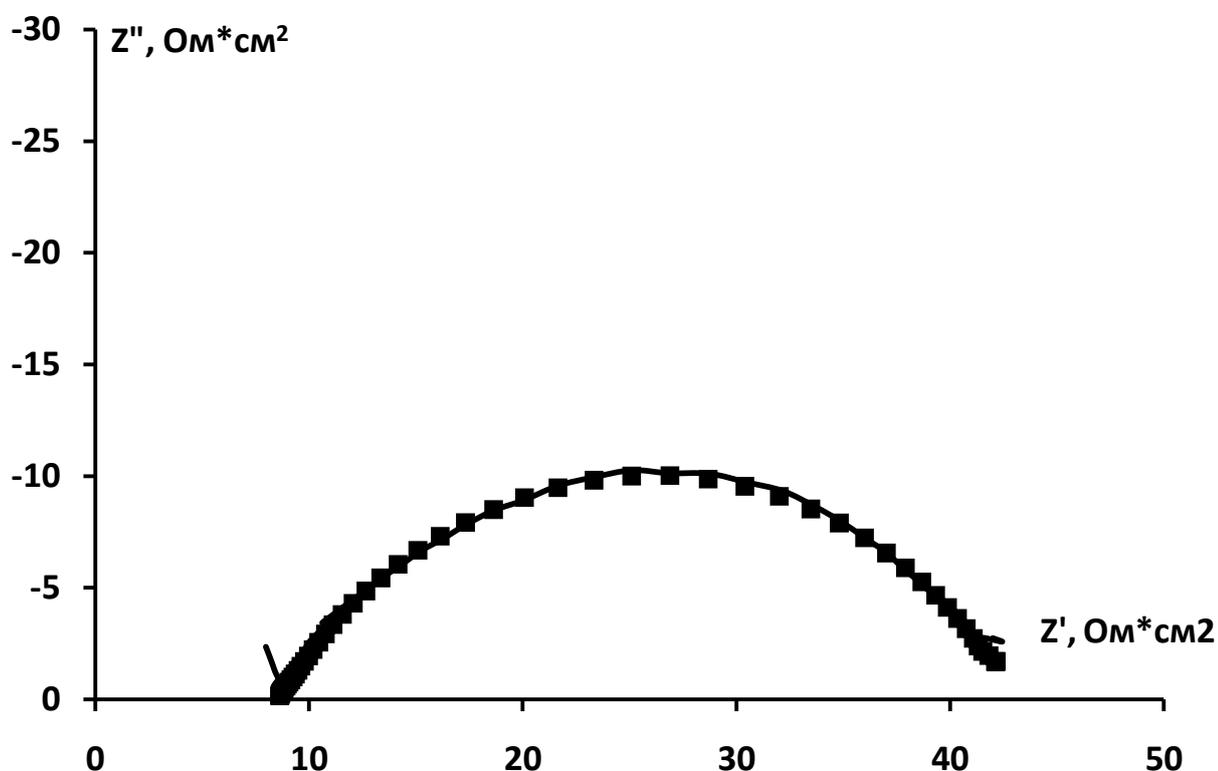


Рис. 4.5. Диаграмма Найквиста, полученная на стали в среде NACEc 400 мг/л сероводорода.

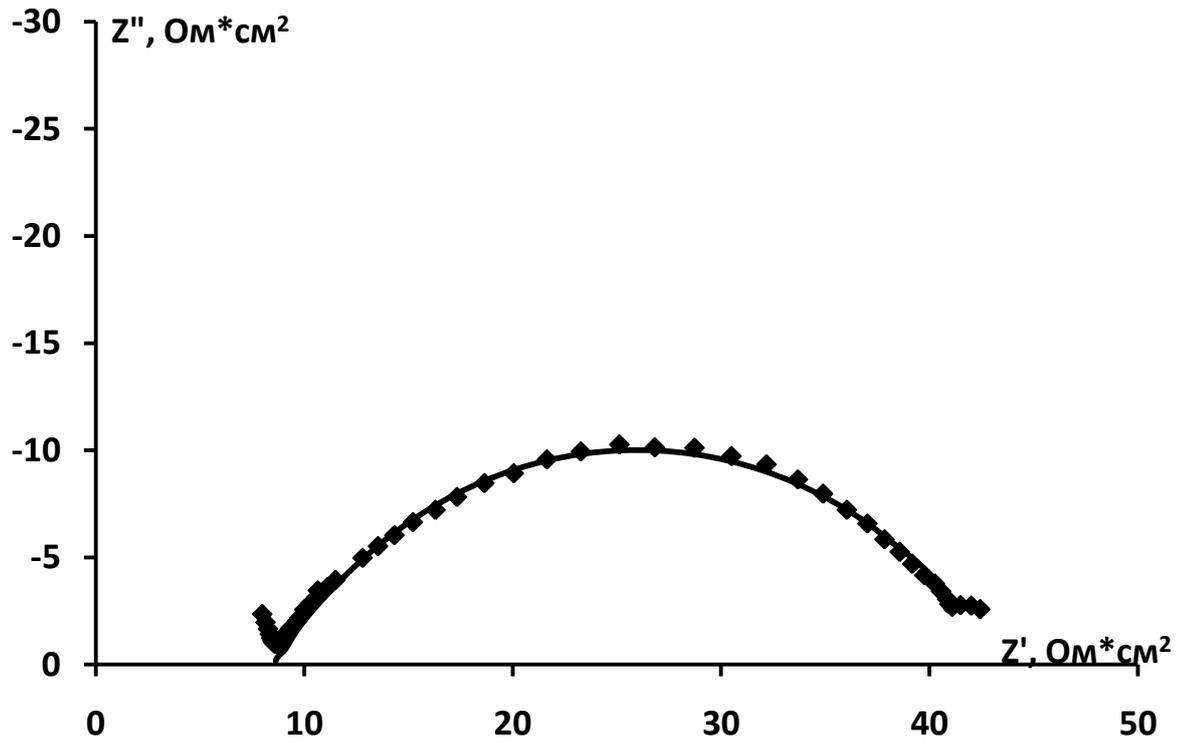


Рис. 4.6. Диаграмма Найквиста, полученная на стали в среде NACEs 400 мг/л сероводорода и  $\text{CO}_2$  (1 ат) в присутствии 50 мг/л ИНКОРГАЗ 11-ТД

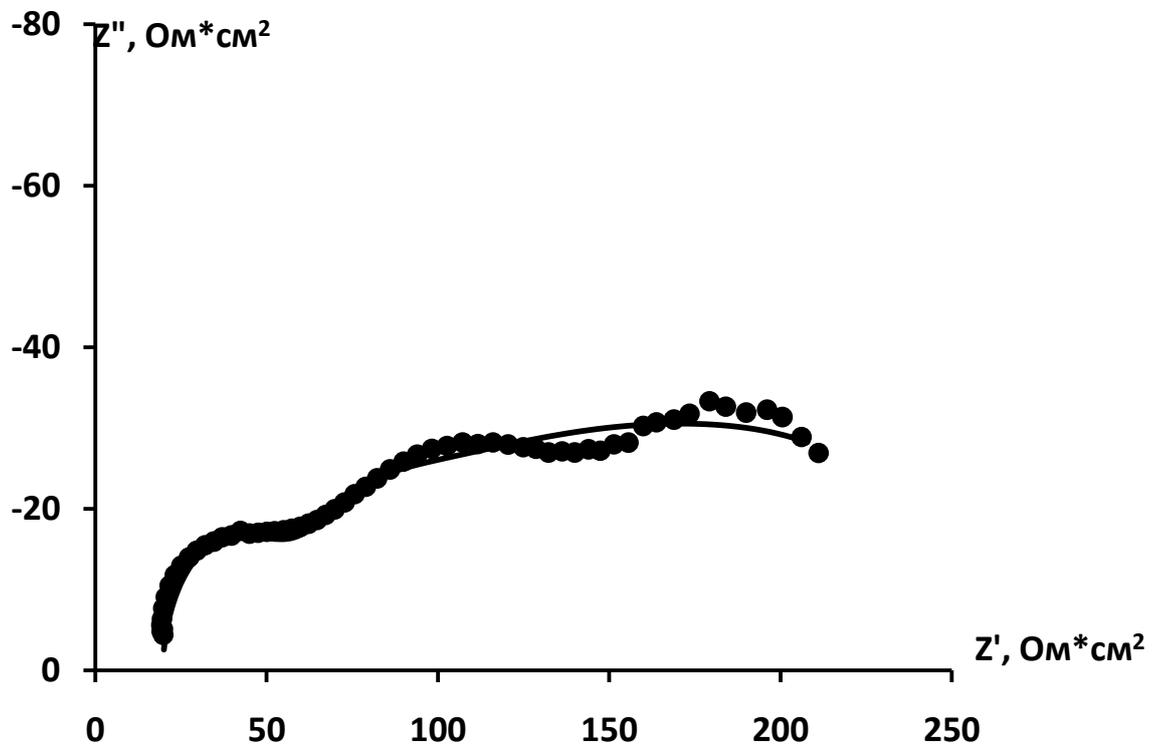


Рис. 4.7. Диаграмма Найквиста, полученная на стали в среде NACEs 400 мг/л сероводорода и  $\text{CO}_2$  (1 ат) в присутствии 100 мг/л ИНКОРГАЗ 11-ТД

Таблица 4.11. Значения элементов эквивалентной схемы в исследуемых растворах NACE с добавками стимуляторов и ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД

Параметр	NACE+ H <sub>2</sub> S	NACE+ H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> +50 Inh	NACE+ H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> +100 Inh
R <sub>s</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	8,6	20	19,7
R <sub>D</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	881,6	1485	1420
τ, с	5,5	34,2	9,1
p	0,7	0,6	0,3
R <sub>1</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	34,6	146,5	298
C <sub>a</sub> , μФ/см <sup>2</sup>	11,3*10 <sup>-5</sup>	22*10 <sup>-5</sup>	4,9*10 <sup>-6</sup>
R <sub>a</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	1,7	15	32
C <sub>dl</sub> , μФ/см <sup>2</sup>	9,3*10 <sup>-5</sup>	6*10 <sup>-5</sup>	7*10 <sup>-5</sup>
R <sub>2</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	3	9,5	10,8

Из таблицы следует, что в отсутствие ингибитора емкость двойного слоя достаточно велика, а сопротивление переноса заряда в анодной реакции R<sub>1</sub> мало, как это наблюдалось и в солевой среде с добавкой сероводорода. В присутствии ингибитора величина R<sub>1</sub> возрастает, тем больше, чем выше его концентрация, а емкость двойного слоя, наоборот, снижается до таких значений, которые свидетельствуют об адсорбции ингибитора. Рост сопротивления переноса заряда в анодной реакции в ингибированном растворе свидетельствует о торможении ингибитором анодной реакции, как это показано и посредством поляризационных кривых. Сопротивление переноса заряда в катодной реакции невелико и меняется незначительно, не внося практически никакого вклада в торможение процесса коррозии стали.

Таким образом, методом импедансной спектроскопии подтверждена адсорбция исследуемых ингибиторов в рабочих растворах, показано торможение ими преимущественно анодной реакции, что согласуется с данными поляризационных измерений.

## Глава 5. Бактерицидные свойства исследуемых ингибиторов

Бактерицидные свойства ингибиторов ИНКОРГАЗ 11-ТД и ИНКОРГАЗ 11-ТНТ по отношению к сульфатредуцирующим бактериям оценивали в питательной среде Постгейта состава, г/л:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 1,0;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0,5;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 2,0;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0,5;  $\text{CaCl}_2$  – 0,1, лактат кальция – 2,6. Исследуемые микроорганизмы были получены в лаборатории нефтепродуктов института микробиологии РАН им. С.Н. Виноградского и идентифицированы как *Desulfovibriodesulfuricans* и *Desulfomicrobium*.

Исследование бактерицидных свойств ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТНТ показало, что он эффективно подавляет рост числа СРБ в питательной среде Постгейта, т.е. в наиболее комфортных условиях для их развития и жизнедеятельности (рис. 5.1). Если при концентрации ингибитора 50 мг/л численность СРБ на 7-е сутки снижается примерно вдвое, то при  $C_{\text{инг}} = 100$  мг/л коэффициент подавления их числа приближается к 90%, а при 200 мг/л превышает и эту величину. Как следует из рис. 5.2, ингибитор ИНКОРГАЗ-11ТНТ эффективно затормаживает также продуцирование микроорганизмами сероводорода, являющегося основным продуктом их жизнедеятельности. При концентрации ингибитора 100 и 200 мг/л после 7 дней инкубации, что соответствует жизненному циклу бактерий в замкнутой системе, достигается степень подавления их жизнедеятельности, близкая к 90%. При 25 мг/л ингибитора подобная величина  $S$  достигалась после 3-х дней инкубации, а в последующие дни резко снижалась. При  $C_{\text{инг}} = 50$  мг/л резкое снижение  $S$  наблюдалось на 6-е и 7-е сутки. Это, очевидно, обусловлено способностью СРБ частично дезактивировать составляющие ингибирующей композиции.

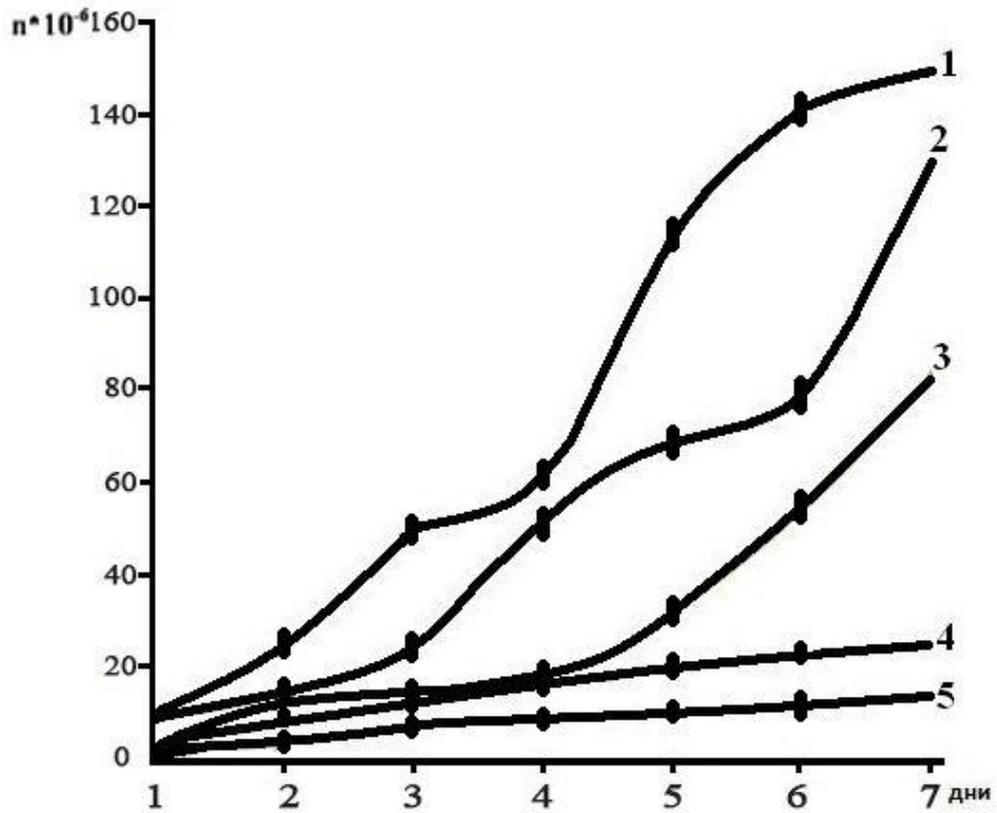


Рис 5.1. Изменение численности  $n$  СРБ во времени под действием ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ, мг/л: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200.

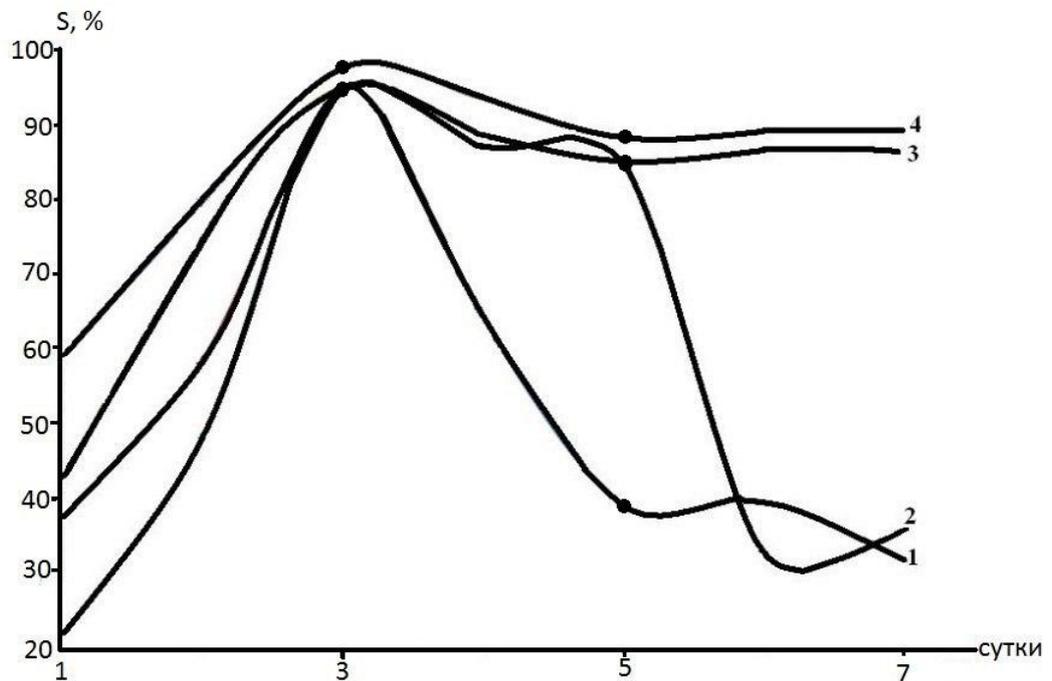


Рис. 5.2. Зависимость степени подавления выделения  $H_2S$  СРБ от концентрации ингибитора ИНКОРГАЗ-11 ТНТ, мг/л: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200.

Характер влияния исследуемого ингибитора на число бактериальных клеток и степень подавления их жизнедеятельности свидетельствует о его преимущественном бактериостатическом действии. Имидазолины и амидоамины, входящие в состав ингибирующей композиции, не способны полностью убить бактериальные клетки, но, очевидно, угнетают ферментативные реакции, отвечающие за восстановление сульфатов. Степень подавления жизнедеятельности СРБ зависит от концентрации ингибитора. При концентрации 100 и 200 мг/л ингибитор проявляет близкие бактериостатические свойства, когда степень подавления жизнедеятельности бактерий *S* близка к 90%.

Введение ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД и повышение его концентрации в среде Постгейта снижает численность микроорганизмов обоих типов (Рис.5.3, 5.4).

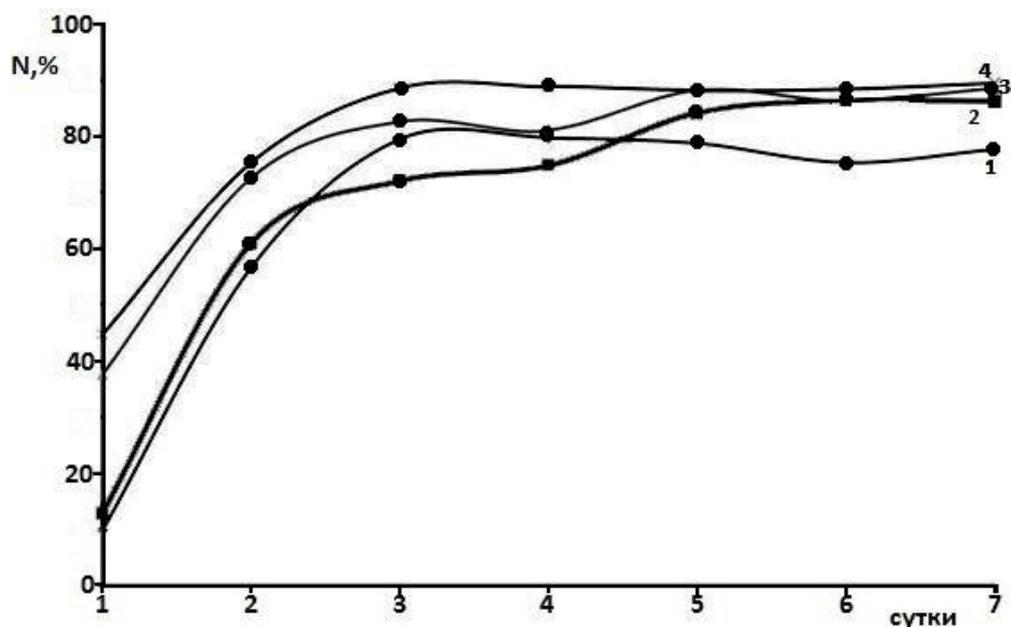


Рис. 5.3. Зависимость степени подавления числа клеток *Desulfovibriodesulfuricans* от концентрации ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД, мг/л: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200.

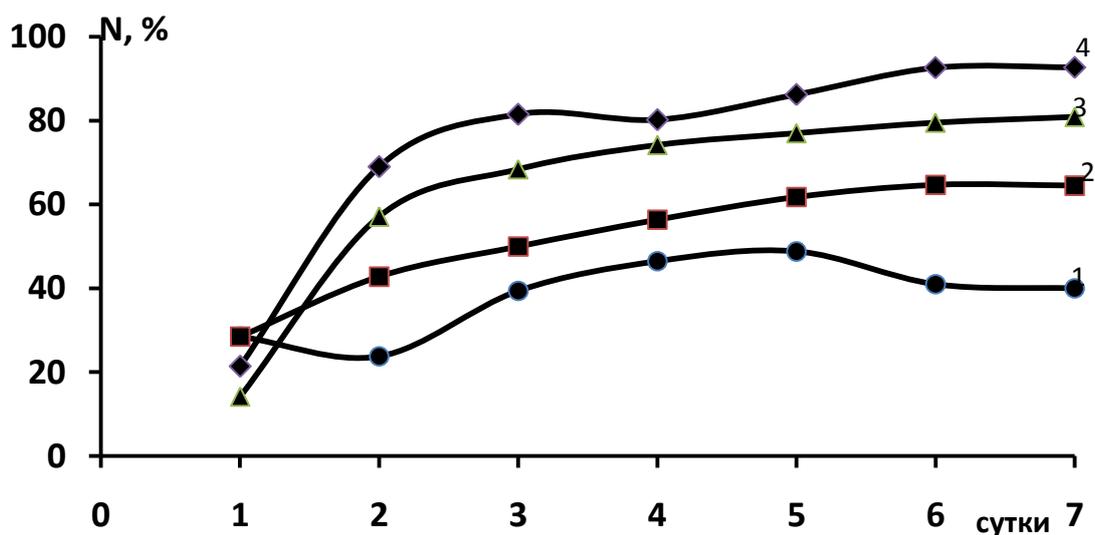


Рис. 5.4. Зависимость степени подавления числа клеток *Desulfomicrobium* от концентрации ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД, мг/л: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200.

При изменении концентрации ингибитора от 25 до 200 мг/л уже в первые сутки коэффициент подавления числа клеток СРБ (N) *Desulfovibriodesulfuricans* возрастает с 10 до 45% (рис. 5.3), а для *Desulfomicrobium* не превышает 30% (рис. 5.4). На 3-и сутки N в первом случае достигает 89% при  $C_{инг} = 200$  мг/л и сохраняет это значение в течение остальных суток до завершения жизненного цикла микроорганизмов на 7-е сутки. Во втором случае N достигает 80% на 3-и сутки при той же концентрации ингибитора и увеличивается до 93 % на 6-е и 7-е сутки. Если в первом случае при  $C_{инг} = 100$  мг/л на 5-7-е сутки достигается практически такая же величина N, что и при концентрации 200 мг/л, то во 2-м случае  $N = 81\%$  на 7-е сутки. Таким образом, исследуемый ингибитор в первые 3-е суток более эффективно подавляет число клеток *Desulfovibriodesulfuricans*, чем *Desulfomicrobium*, а к концу жизненного цикла бактерий величины N в обоих случаях близки при  $C_{инг} = 200$  мг/л. Однако практически такая же величина N достигается для *Desulfovibriodesulfuricans* и при  $C_{инг} = 100$  мг/л, в то время как для *Desulfomicrobium* она остается на 12% ниже, чем при концентрации ингибитора вдвое выше (рис.5.3, 5.4).

Степень подавления продуцирования сероводорода ( $S$ , %) (рис. 5.5, 5.6) микроорганизмами *Desulfovibriodesulfuricans* при концентрации ингибитора 100 и 200 мг/л оказывается практически одинаковой на 5 – 7 сутки и близкой к 92%. Для *Desulfomicrobium* такая же величина  $S$  достигается на 5-е сутки, увеличиваясь до 96 % на 7-е сутки при  $C_{\text{инг}} = 200$  мг/л и лишь на 1% ниже при вдвое меньшей концентрации. Однако на 3-и сутки более эффективно подавляется продуцирование сероводорода бактериями *Desulfovibriodesulfuricans* ( $S = 90\%$ ), чем *Desulfomicrobium* ( $S = 80\%$ ) при тех же концентрациях ингибитора. Таким образом, ингибитор эффективнее подавляет продуцирование  $H_2S$  на 3-и сутки в первом случае, но характеризуется более низкой величиной  $S$  к окончанию цикла жизнедеятельности бактерий, чем во втором.

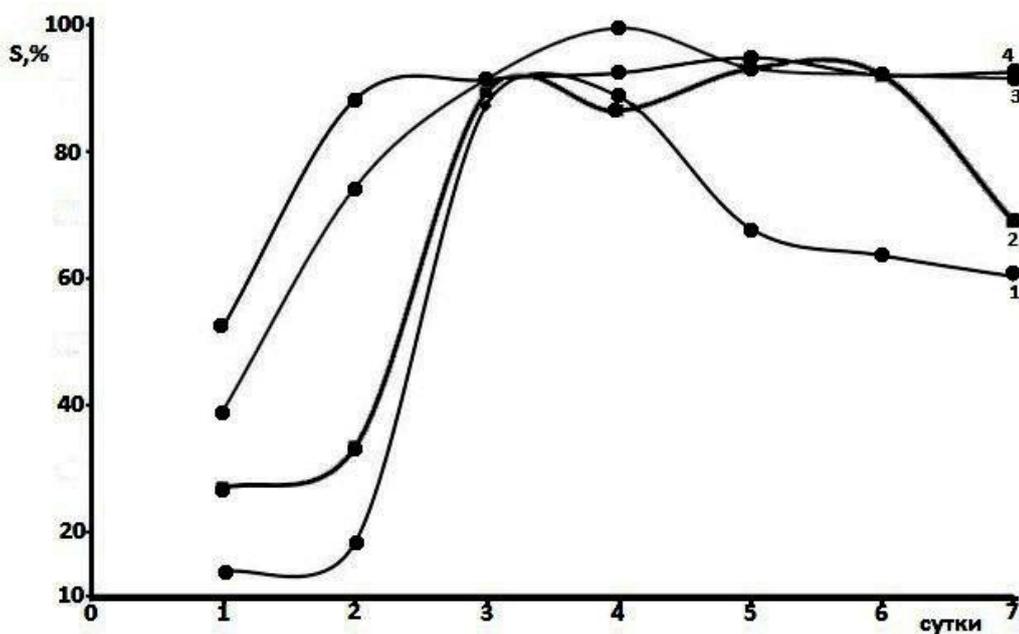


Рис. 5.5. Зависимость степени подавления продуцирования сероводорода бактериями *Desulfovibriodesulfuricans* от концентрации ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД, мг/л: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200.

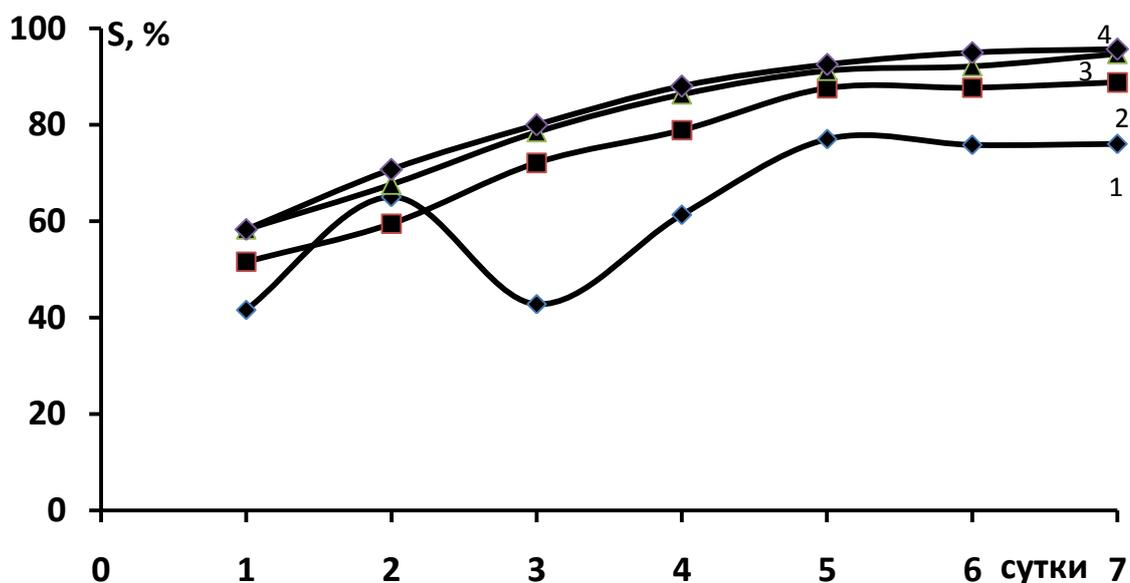


Рис. 5.6. Зависимость степени подавления продуцирования сероводорода бактериями *Desulfomicrobium* от концентрации ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД, мг/л: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200.

Ингибитор ИНКОРГАЗ 11-ТД в обоих случаях снижает количество биогенного сероводорода, но не останавливает процесс сульфатредукции полностью. Очевидно, ингибитор, препятствуя размножению СРБ в питательной среде, не может полностью прекратить процессы их метаболизма.

### 5.1. Влияние ингибитора на диффузию водорода в металл в присутствии СРБ

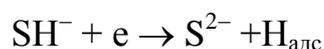
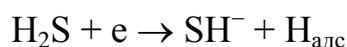
Рассмотрим влияние ингибиторов на поток твердофазной диффузии атомарного водорода через стальную мембрану в присутствии СРБ. В инокулированной среде Постгейта «Б» наличие сероводорода обусловлено наработкой его сульфатредуцирующими бактериями (Таблица 5.1).

В присутствии ингибитора, как следует из таблицы 5.1. наработка сероводорода снижается тем в большей степени, чем выше концентрация ингибитора. Особенно существенное снижение концентрации сероводорода наблюдается в первые и седьмые сутки в присутствии ингибитора

Таблица 5.1. Количество сероводорода, нарабатываемого бактериями в отсутствие и в присутствии ингибитора Инкоргаз - 11ТД

Концентрация ингибитора	Без ингибитора			25 мг/л			100 мг/л			200 мг/л		
	1	3	7	1	3	7	1	3	7	1	3	7
Сутки	1	3	7	1	3	7	1	3	7	1	3	7
$C_{H_2S}$ мг/л	70	110	140	40	90	105	20	70	90	15	30	70
$\gamma_c$	-	-	-	1,75	1,22	1,33	3,5	1,57	1,55	4,7	3,7	2

Наличие сероводорода в растворе вызывает сероводородную коррозию стали с катодными реакциями типа:



Образующийся адсорбированный водород диффундирует вглубь металла, вызывая его наводороживание. Ингибиторы коррозии должны обладать универсальным действием, т.е. не только замедлять коррозию металла, но и затормаживать проникновение водорода в него.

Данные по влиянию ингибитора на поток диффузии водорода через стальную мембрану в инокулированной среде, где сероводород вырабатывается бактериями, приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Токи диффузии водорода и коэффициенты торможения диффузии в среде Постгейта, инокулированной СРБ, в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД.

Время	$C_{инг}$ мг/л	$i_H$ А/м <sup>2</sup>	$\gamma = i_{0,H} / i_{H,инг}$
1 сутки	-	0,076	-
	25	0,022	3,45
	100	0,015	5,07
3 суток	-	0,338	-
	25	0,238	1,42
	100	0,094	3,60
7 суток	-	0,430	-
	25	0,119	3,61
	100	0,053	8,11

Из таблицы видно, что наиболее существенно торможение ингибитором проникновения водорода через стальную мембрану осуществляется в первые и 7 сутки жизнедеятельности бактерий. Это обусловлено, видимо, тем, что в первые сутки бактерии еще недостаточно развиты, а на 7-е сутки они уже потеряли свою жизнеспособность. Причем торможение проникновения водорода усиливается с увеличением концентрации ингибитора.

## 5.2. Влияние ингибитора на парциальные электродные реакции в присутствии СРБ

Интересно было сопоставить влияние ингибитора на кинетику электродных реакций на стали в среде Постгейта, инокулированной СРБ, с его влиянием в присутствии сероводорода такой же концентрации, но введенного химически, в отсутствие СРБ.

В лаг-фазе развития СРБ (в течение одних суток) ингибитор существенно замедляет кинетику анодной ионизации стали (рис. 5.7), причем при концентрации 100 и 200 мг/л. При 25 мг/л замедляется катодная реакция при некотором облегчении анодной.

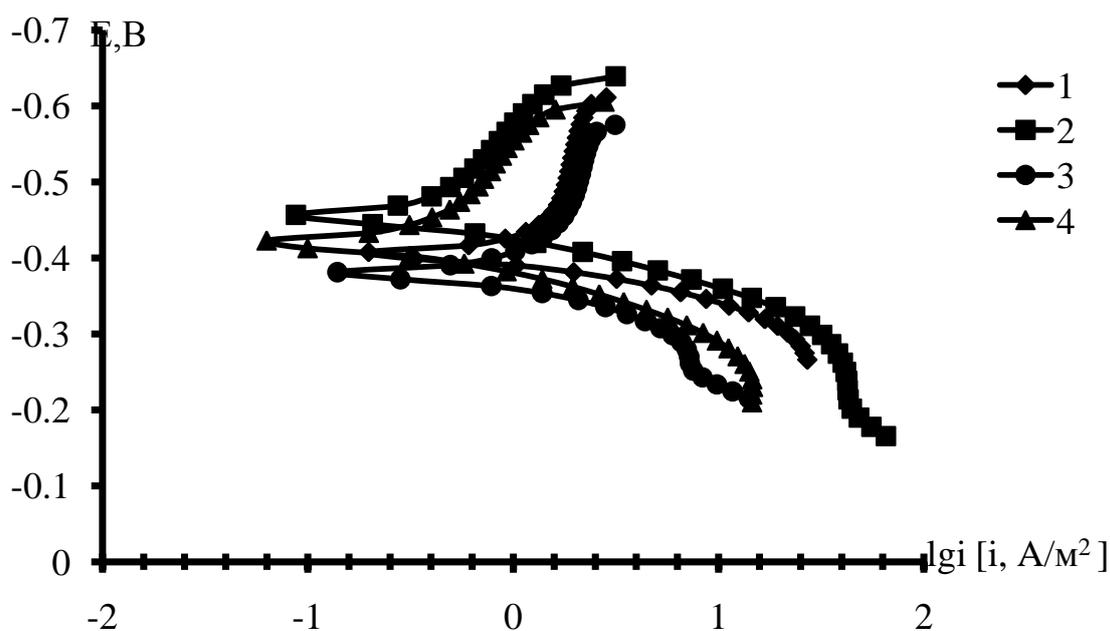


Рис. 5.7. Поляризационные кривые на стали Ст3 с среде Постгейта «Б», инокулированной культурой СРБ *Desulfomicrobium*. Время развития культуры 1 сутки. 1 – фоновый раствор, Синг, мг/л: 2- 25, 3 – 100, 4 – 200.

Такая же картина наблюдается и в присутствии искусственно введенного в среду Постгейта сероводорода в концентрации, соответствующей той, которая нарабатывается СРБ в первые сутки их жизнедеятельности (рис. 5.8.).

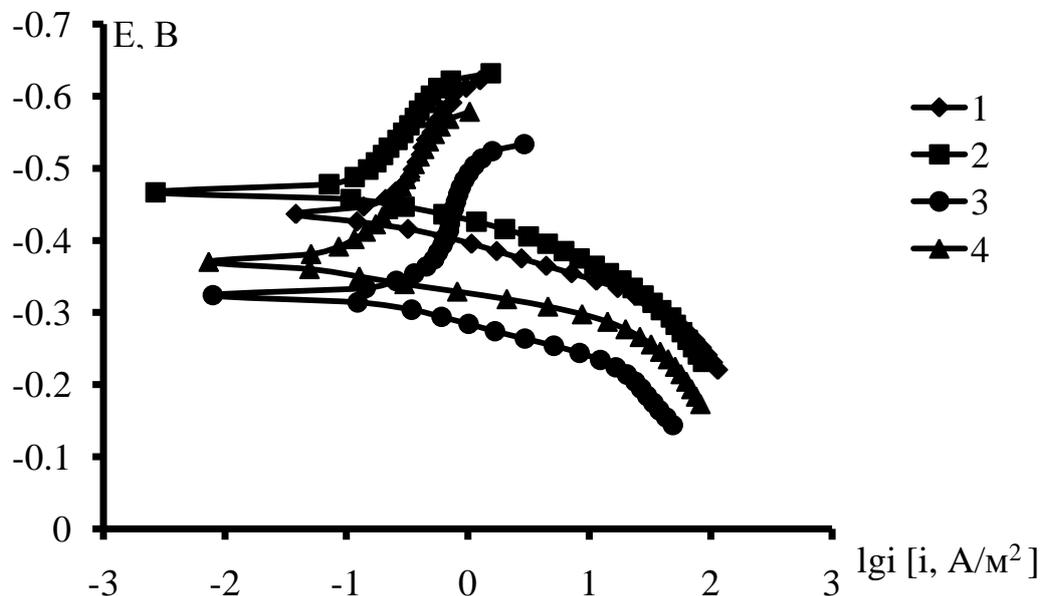


Рис. 5.8. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде Постгейта «Б», насыщенной сероводородом до той же концентрации, что и с бактериями через 1 сутки. 1 – фоновый раствор.  $C_{инг}$ , мг/л: 2- 25, 3 – 100, 4 – 200.

После 3-х суток развития СРБ в присутствии 25 и 100 мг/л ингибитора затормаживается катодный процесс при небольшом облегчении анодной реакции. Увеличение концентрации ингибитора до 200 мг/л приводит к замедлению обеих парциальных электродных реакций (Рис. 5.9).

Картина, наблюдаемая при введении сероводорода химическим способом, приведена на рис 5.10. В присутствии 25 и 100 мг/л ингибитора наблюдается небольшое торможение анодного процесса при практическом отсутствии влияния на катодную реакцию. Увеличение концентрации ингибитора до 200 мг/л приводит к замедлению обеих парциальных электродных реакций, как и в присутствии СРБ.

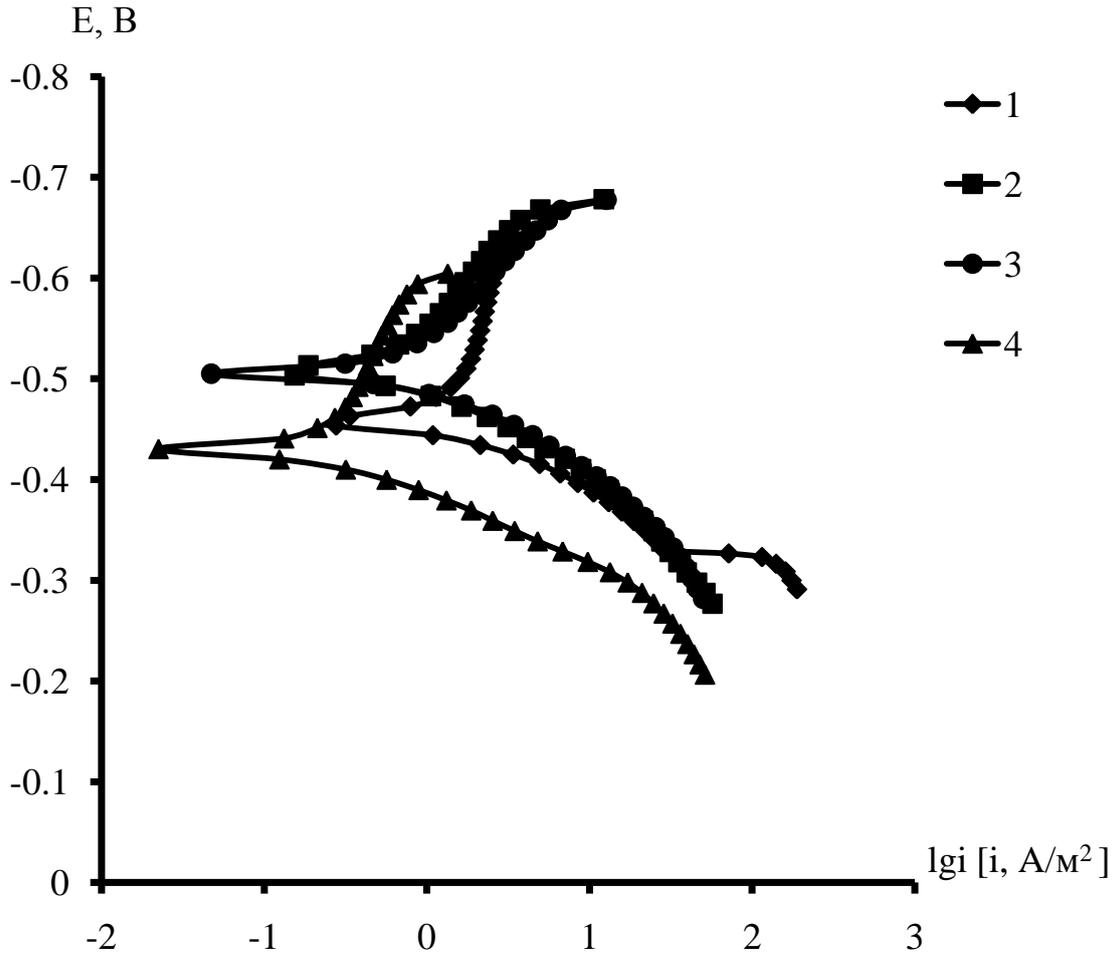


Рис. 5.9. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде Постгейта «Б», инокулированной культурой СРБ. Время развития культуры 3 суток. 1 - фоновый раствор.  $C_{инг}$ , мг/л: 2- 25, 3 – 100, 4 – 200.

После семи суток развития бактерий в инокулированной среде (фаза отмирания), когда выделение продуктов жизнедеятельности существенно подавлено, картина влияния ингибиторов имеет вид, приведенный на рис.5.11.

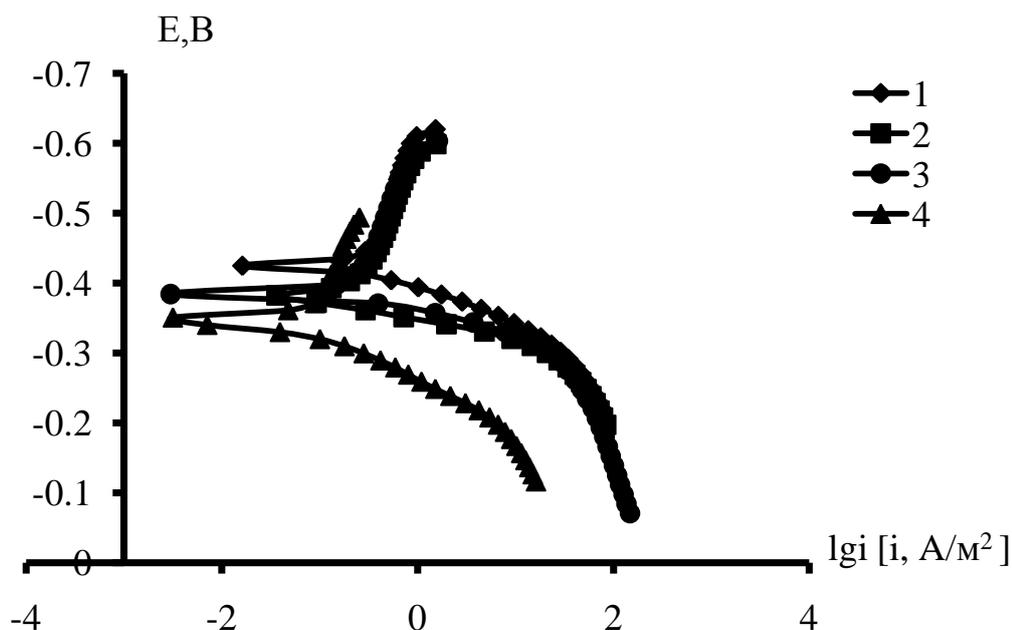


Рис. 5.10. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде Постгейта «Б», насыщенной сероводородом до той же концентрации, что и с бактериями через 3 суток. 1 - фоновый раствор,  $C_{\text{H}_2\text{S}}$ , мг/л: 2- 25, 3 – 100, 4 – 200.

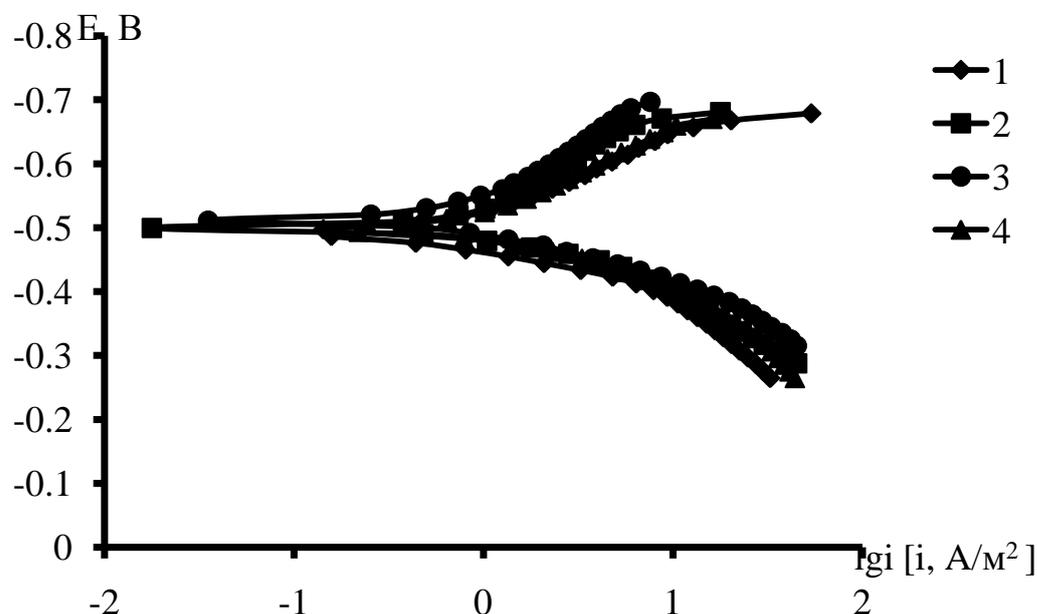


Рис. 5.11. Поляризационные кривые на стали Ст3 в питательной среде Постгейта «Б», инокулированной культурой СРБ. Время развития культуры 7 суток. 1 - фоновый раствор.  $C_{\text{инг}}$ , мг/л: 2- 25, 3 – 100, 4 – 200.

Через 7 суток развития бактерий ингибитор слегка замедляет катодный процесс и слегка облегчает анодный, причем практически отсутствует

влияние его концентрации. Потенциал коррозии не меняется в присутствии ингибитора.

Картина, наблюдаемая в неинокулированной среде с химически введенным сероводородом в концентрации, соответствующей 7 суткам развития СРБ, приведена на рис. 5.12. Наблюдается практически такое же влияние ингибитора, как и в инокулированной среде.

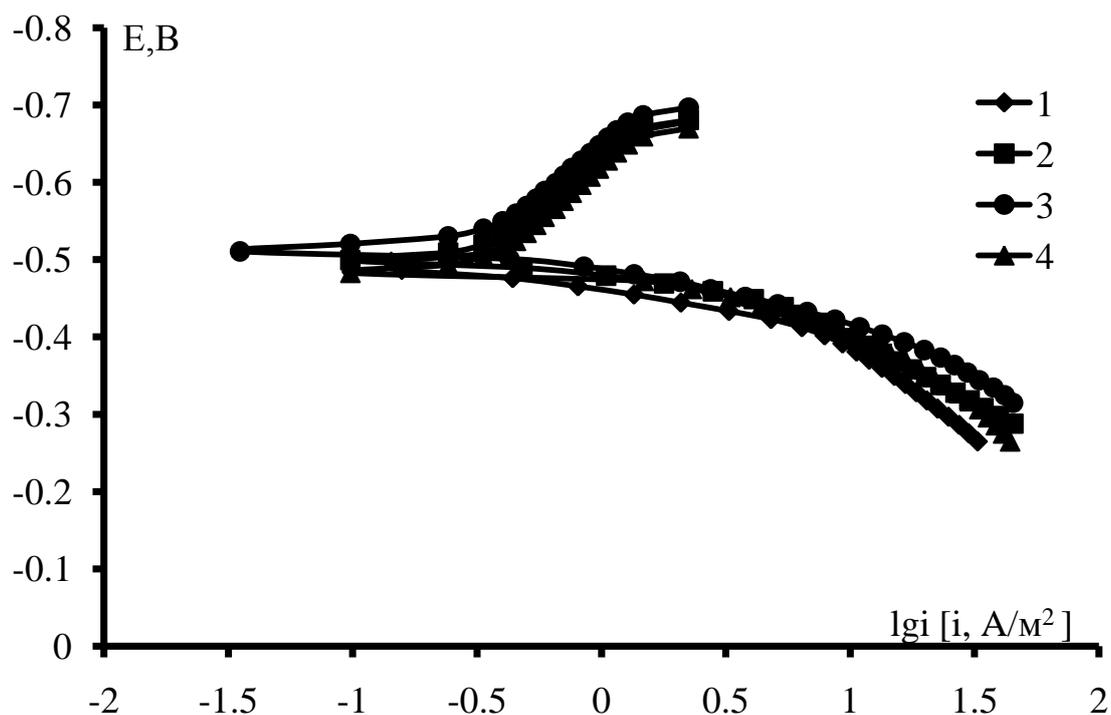


Рис. 5.12. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде Постгейта «Б», насыщенной сероводородом до той же концентрации, что и с бактериями через 7 суток. 1 – фоновый неингибированный раствор.  $C_{инг}$ , мг/л: 2- 25, 3 – 100, 4 – 200.

Таким образом, некоторое различие во влиянии ингибитора в инокулированной среде и в неинокулированной при одинаковой концентрации сероводорода наблюдается через 3 суток развития бактерий, когда они наиболее жизнеспособны. Очевидно, это связано с тем, что кроме сероводорода, имеются некоторые другие продукты жизнедеятельности, обуславливающие наблюдаемые особенности.

Итак, ингибиторы ИНКОРГАЗ 11-ТД и ИНКОРГАЗ 11-ТНТ снижают численность клеток бактерий на 93% на 6-е и 7-е сутки и подавляют их жизнедеятельность на 96% к концу их жизненного цикла.

Ингибитор ИНКОРГАЗ 11-ТД эффективно замедляет парциальные электродные реакции на стали в среде Постгейта, инокулированной сульфатредуцирующими бактериями, изотормаживает проникновение водорода через стальную мембрану.

## ВЫВОДЫ

1. Методами гравиметрических испытаний, линейного поляризационного сопротивления, потенциодинамических поляризационных измерений, спектроскопии электрохимического импеданса, диффузионной электрохимической методики исследованы ингибирующие свойства композиций новой серии «ИНКОРГАЗ» при коррозии стали в сероводородно-углекислотных средах различного состава, имитирующих пластовые воды нефтяных месторождений, и бактерицидное действие относительно сульфатредуцирующих бактерий, а также замедление диффузии водорода в сталь в их присутствии.

2. Ингибитор ИНКОРГАЗ- 11 ТНТ позволяет достичь в высокоминерализованной (50 г/л NaCl) сероводородсодержащей среде в процессе суточных испытаний скорости коррозии стали порядка 0.04 г/(м<sup>2</sup>ч) лишь в концентрации не менее 100 мг/л. Однако с ростом продолжительности испытаний на порядок подобная скорость коррозии наблюдается уже при концентрации ингибитора 25 мг/л. Это же характерно и для углекислотной среды и сероводородно-углекислотных растворов.

3. В среде NACE, насыщенной H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>, отдельно и совместно, как ИНКОРГАЗ- 11ТНТ, так и ИНКОРГАЗ- 11ТД, при десятисуточном коррозионном воздействии определяют скорость коррозии стали менее 0.04 г/(м<sup>2</sup>ч) при концентрации ингибиторов порядка 50 мг/л.

4. Интегральное защитное действие оказывает не собственно та или другая изученная ингибирующая композиция, а система «ингибитор – пленка продуктов коррозии». Метод линейного поляризационного сопротивления позволил дифференцировать вклады этих составляющих в суммарный защитный эффект. Так, вклад ингибитора в высокоминерализованной среде, содержащей 400 мг/л H<sub>2</sub>S, составляет 35-41% для ИНКОРГАЗ- 11 ТНТ и 28-38% для ИНКОРГАЗ- 11 ТД. В среде NACE при той же концентрации сероводорода вклад ингибитора увеличивается до 60-70%. Рост продолжительности коррозионных испытаний до 10 суток в той же среде

приводит к увеличению вклада полисульфидной пленки продуктов коррозии, в среде с  $H_2S$  и  $CO_2$ , наоборот, к росту вклада ингибитора при суммарном защитном эффекте выше 95%.

5. В двухфазной среде, содержащей 10% углеводородов (дизельное топливо), в гидродинамических условиях обе исследуемые ингибирующие композиции характеризуются более высоким защитным эффектом ( $Z$ , %), чем в однофазных растворах в статических условиях, по данным шестичасовых коррозионных испытаний.

6. Ингибирующие композиции эффективно замедляют анодный процесс, по данным поляризационных измерений, слабо влияя на катодную реакцию при одновременном смещении потенциала коррозии в положительном направлении, особенно существенно (на 0.3 В) в высокоминерализованной солевой среде, насыщенной  $H_2S$ .

7. По данным импедансной спектроскопии, обе ингибирующие композиции хорошо адсорбируются на стали, вызывая снижение емкости двойного электрического слоя, пропорциональное росту их концентрации, что позволило рассчитать степень заполнения поверхности металла ингибитором. Адсорбция ингибиторов подчиняется изотерме Фрумкина с положительной величиной аттракционной постоянной. Рассчитана величина свободной энергии адсорбции. Сопротивление переносу заряда анодной реакции в присутствии ингибирующих композиций на 1-2 порядка превышает эту величину для катодного процесса, что согласуется с данными поляризационных измерений и свидетельствует о преимущественном анодном действии ингибиторов.

8. Изученные ингибирующие композиции обладают высокой бактерицидной способностью, позволяющей на 90% подавить численность клеток сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) на стадиях стационарной фазы и отмирания микроорганизмов. По существу, не наблюдается переход к экспоненциальной фазе развития микоты. Продуцирование  $H_2S$  клетками

СРБ ингибиторы уменьшают на 85-90% и существенно снижают поток диффузии водорода в сталь.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вагапов, Р.К. Об ингибиторной защите оборудования добывающих нефтяных скважин / Р.К. Вагапов // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 10. - С. 9-13.
2. Кузнецов, Ю.И. Возможности ингибирования коррозии оборудования трубопроводов в нефтегазовой промышленности / Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов., М.Д. Гетманский // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 3. - С. 9-13.
3. Киченко, С.Б. Использование стандарта НИАК МР 01-75 для оценки коррозионной активности кислых сред с точки зрения их возможного влияния на растрескивание углеродистых и низколегированных сталей / С.Б. Киченко, А.Б. Киченко // Практика противокоррозионной защиты.- 2011. - № 4 (62). - С. 48-58.
4. Уорф, Р.А. Оценка коррозионной активности сред Салымских нефтяных месторождений с точки зрения возможности вызывать сульфидное растрескивание промысловых трубопроводов и оборудования / Р.А. Уорф, А.Б. Киченко // Практика противокоррозионной защиты. - 2012. - № 1 (63). - С. 42-49.
5. Гоник, А.А. Предотвращение коррозионных отложений сульфида железа в погружных электронасосах нефтяных скважин / А.А. Гоник // Защита металлов. - 2002. - Т. 38. - № 2. - С. 212-219.
6. Гафаров, Н.А. Анализ отказов оборудования и трубопроводов оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения / Н.А. Гафаров, А.А. Гончаров, В.М. Кушнарченко, Д.Н. Щепинов, Ю.А. Чирков // Защита металлов. - 2003. - Т. 39. - № 3. - С. 328-331.
7. Киченко, С.Б. Методы обработки скважин ингибиторами коррозии и их особенности / С.Б. Киченко, А.Б. Киченко // Практика противокоррозионной защиты. - 2012. - № 2 (64). - С. 26-37.
8. Вагапов, Р.К. Выбор ингибиторов для антикоррозионной защиты стального оборудования на нефтепромыслах / Р.К. Вагапов // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 1. - С. 9-13.
9. Вагапов, Р.К. Ингибиторная защита от коррозии нефтепромыслового

оборудования и трубопроводов / Р.К. Вагапов // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 1. - С. 17-23.

10. Вигдорович, В.И. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии / В.И. Вигдорович, К.О. Стрельникова// Конденсированные среды и межфазные границы. - Т. 13. - № 1. - С. 24-28.

11. Киченко С.Б., Киченко А.Б. Об ингибиторах сероводородной коррозии, обладающих и не обладающих защитным действием в парогазовой фазе. // Практика противокоррозионной защиты. 2007. № 1 (43). С. 12 – 17.

12. Marcides A., Nakermann N. // Ind. Eng. Chem. 1955. V. 47. № 9. pp. 1773 – 1781.

13. Иофа З.А. О механизме действия сероводорода и ингибиторов на коррозию железа в кислых растворах. // Защита металлов. 1970. Т. 6. № 5. С. 491 – 495.

14. Иофа З.А. О механизме действия сероводорода и ингибиторов на коррозию железа в кислых растворах. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 3. С. 275 – 280.

15. Houyz Ma, Xiaoliahg Cheng, Shenhao Chen. // J. Electroan. Chem. 1998. V. 451. № 3. P. 11 – 17.

16. Антропов Л.И., Панасенко В.Ф. О механизме ингибирующего действия органических веществ в условиях сероводородной коррозии металлов. // Итоги науки и техники. Серия «Коррозия и защита металлов». М.: ВИНТИ. 1975. Т. 4. С. 46 – 112.

17. Greco E., Wright W. // Corrosion. 1962. V. 18. № 5. P. 93 – 98.

18. Wijord A.G., Rummery T.E., Doem E.F., Owen D.G. // Corrosion Science. 1980. V. 20. № 5. P. 651 – 671.

19. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). М.: Металлургия. 1969. 448 с.

20. Козлов А.Н. Электродные процессы на железе и его сульфидах в условиях коррозии в сероводородосодержащих растворах и действие ингибиторов коррозии. Автореферат дисс... канд. хим. наук. М.: 1995. 24 с.

21. Панов М.К. Спектроскопия слоев, формирующихся на стали в сероводородосодержащих ингибиторных средах и их роль в коррозионном процессе. Автореферат канд. хим. наук. М.: 1993. 20 с.

22. Иофа З.А. О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах/ Иофа З.А., Кузнецов В.А. // Журнал физической химии. 1947. Т. 21. № 2. С. 201 – 207.

23. Подобаев Н.И. Кинетика электродных процессов на железе и пирите в водном и неводном хлоридных растворах в присутствии сероводорода и серы / Подобаев Н.И., Козлов А.Н. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 4. С. 648 – 653.

24. Фролова Л.В. Ингибиторы сероводородной коррозии / Фролова Л.В., Аиева К.М., Брусникина Т.К. // Защита металлов. 1985. Т.21. №6. С. 926 – 931.

25. Кузнецов Ю.И. Ингибиторы сероводородной коррозии и наводороживания сталей / Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В. // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 8. С. 11 – 16.

26. Ефремов А.П., Ким С.К. Ингибиторная защита нефтепромыслового оборудования от коррозии в средах, содержащих сероводород и сульфатвосстанавливающие бактерии / Ефремов А.П., Ким С.К. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 10. С.14 – 18.

27. Розенфельд, И.Л. Формирование защитных пленок под действием ингибиторов ИФХАНГАЗ-1 в водном растворе, насыщенном сероводородом / И.Л. Розенфельд, Д.Б. Богомолов, А.Е. Городецкий // Защита металлов. - 1982. - Т. 18. - № 2. С. 163.

28. Панов, М.К. Исследование слоев формирующихся на поверхности стали в ингибируемой сероводородной среде, методом фотоэлектронной спектроскопии. II / М.К. Панов, М.Д. Гетманский, Э.Х. Еникеев, М.П. Фокин // Защита металлов. - 1989. - Т. 25. - № 5. - С. 815 - 818.

29. Гафуров, Р.Р. Анализ защитных свойств азот-, фосфорсодержащих ингибиторов коррозии стали / Р.Р. Гафуров, Л.А. Кудрявцева, В.К. Половняк,

О.Н. Быстрова // Практика противокоррозионной защиты. - 2001. - № 4 (22).  
- С. 14-17

30. Муравьева, С.А. Третичные алифатические диамины как пленкообразующие ингибиторы сероводородной коррозии / С.А. Муравьева, В.Г. Мельников, В.В. Егоров // Защита металлов. - 2003. - Т. 39. - № 5. - С. 517-528.

31. Ахмадеева, Г.И. Ингибитор сероводородной коррозии стали на основе ди- и полипропиленполиаминов / Г.И. Ахмадеева, Р.Н. Загидуллин, // Защита металлов. - 2006. - Т. 42. - № 6. - С. 620-626.

32. Вигдорович, В.И. Ингибиторы сероводородной коррозии серии ЭМ. Ч. 1. Методы синтеза / В.И. Вигдорович, А.И. Федотова, К.О. Стрельникова, В.С. Балакин, В.Л. Тростянецкая, А.В. Аленкин // Коррозия: материалы, защита. - 2008. - № 6. - С. 44-46.

33. Вигдорович, В.И. Присадки серии ЭМ как бактерициды и ингибиторы сероводородной коррозии стали / В.И. Вигдорович, А.И. Федотова, М.Н. Есина // Коррозия: материалы, защита. - 2008. - № 3. - С. 35-41.

34. Иванов, Е.С. Сравнительное исследование имидазолиновых ингибиторов для защиты от коррозии нефтегазопромыслового оборудования Западной Сибири / Е.С. Иванов // Практика противокоррозионной защиты. - 2008. - № 3 (49). - С. 43-53.

35. Решетников, С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С.М. Решетников. - Л.: Химия, 1986. - 142 с.

36. Алцыбеева, А.И. Особенности поведения амидоимидазолиновых ингибиторов коррозии в водно-углеводородных средах / А.И. Алцыбеева, В.В. Бурлов, Т.М. Кузинова, Г.Ф. Палатик, С.М. Решетников // Коррозия: материалы, защита. - 2006. - № 1. - С. 25-30.

37. Цыганкова, Л.Е. Кинетика электродных процессов и ингибирования коррозии стали в водных растворах  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2$  / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, М.В. Лоскутова, С.В. Синютина, Е.К. Оше // Практика противокоррозионной защиты. - 1997. - № 1 (3). - С. 14-25.

38. Вигдорович, В.И. Амины как ингибиторы коррозии и наводороживания стали Ст3 в водных средах, содержащих сероводород и углекислый газ / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, М.В. Лоскутова, О.А. Ивлева, А.В. Болдырев // Практика противокоррозионной защиты. - 1997. - № 3 (5). - С. 33-42.

39. Вигдорович, В.И. Влияние оксиэтилированных аминов на коррозию и наводороживание углеродистой стали / В.И. Вигдорович, С.Е. Синютина, Л.Е. Цыганкова, К.Е. Оше // Защита металлов. - 2004. - Т. 40. - №3. - С. 288-294.

40. Половняк, В.К. Исследование системы «ингибитор-металл» при сероводородной коррозии стали / В.К. Половняк, Р.Д. Айманов, О.Н. Быстрова, С.В. Половняк // Практика противокоррозионной защиты. - 2007. - № 4 (46). - С. 14-17.

41. Гафуров, Р.Р. Формирование адсорбционных пленок ингибиторов сероводородной коррозии на основе солей оксиалкилированных аминов / Р.Р. Гафуров, В.К. Половняк, И.Ю. Чумак, О.П. Шмакова // Защита металлов. - 2003. - Т. 39. - № 3. - С. 324-327.

42. Половняк, В.К. Защитное действие азот-, фосфорсодержащих ингибиторов сероводородной коррозии стали и их промышленные испытания в условиях нефтедобычи и нефтепереработки / В.К. Половняк, И.В. Тимофеева, О.Н. Быстрова, С.В. Половняк, Р.Д. Айманов // Практика противокоррозионной защиты. - 2006. - № 3 (41). - С. 44-48.

43. Гоник, А.А. Коллоидно-электрохимические основы защитного действия ингибиторов коррозии с дифильной структурой ПАВ в гетерогенной системе / А.А. Гоник // Практика противокоррозионной защиты. - 2002. - № 2 (24). - С. 13-21.

44. Фролова, Л.В. Ингибирование сероводородной коррозии углеродистых сталей триазолами / Л.В. Фролова, Ю.И. Кузнецов, О.О. Зель // Коррозия: материалы, защита. - 2008. - № 11. - С. 23-26.

45. Цыганкова, Л.Е. Фенольные основания Манниха как ингибиторы коррозии и наводороживания стали в солянокислых средах, содержащих  $H_2S$  и

CO<sub>2</sub> / Л.Е. Цыганкова, А.В. Можаров, С.С. Иванищенков, Е.С. Косьяненко // Практика противокоррозионной защиты. - 2006. - № 2 (40). - С. 49-60.

46. Угрюмов, О.В. Ингибиторы коррозии марки СНПХ. I. Разработка и изучение механизма действия ингибитора коррозии на основе гетероциклических азотсодержащих соединений / О.В. Угрюмов, О.А. Варнавская, В.Н. Хлебников, Ю.Н. Камзина, С.И. Васюков, Д.Н. Лебедев, Г.В. Романов, Я.В. Ившин, Р.А. Кайдриков, Ф.Ш. Шакиров, Ф.И. Даутов // Защита металлов. - 2005. - Т.41. - № 1. - С. 69-73.

47. Елпидинский, А.А. Оксигетилированные алкилфенолформальдегидные смолы как ингибиторы в сероводородсодержащих средах / А.А. Елпидинский, Н.М. Ахметшина, А.А. Гречухина, И.Н. Дияров // Коррозия: материалы, защита. - 2006. - № 10. - С. 36-40.

48. Тимофеева, И.В. О механизме ингибирования сероводородной коррозии стали фосфорилированными ортометиламинофенолами / И.В. Тимофеева, О.Н. Быстрова, В.К. Половняк, О.П. Шмакова, Л.А. Кудрявцева, А.Р. Пантелеева // Защита металлов. - 1988. - Т. 34. - № 1. - С. 47-50.

49. Угрюмов, О.В. Ингибиторы коррозии марки СНПХ. 2. Ингибитор на основе фосфор-, азотсодержащих соединений, для защиты нефтепромыслового оборудования / О.В. Угрюмов, О.А. Варнавская, В.Н. Хлебников, В.А. Иванов, С.И. Васюков, Г.В. Романов, Я.В. Ившин, Р.А. Кайдриков, Х.Э. Харлампиди, Ф.Ш. Шакиров // Защита металлов. - 2007. - Т. 43. - № 1. - С. 94-102.

50. Кузнецов, Ю.И. Защита стали от сероводородной коррозии четвертичными аммонийными солями / Ю.И. Кузнецов, Л.В. Фролова, Е.В. Томина // Коррозия: материалы, защита. - 2005. - № 6. - С. 18-21.

51. Кузнецов, Ю.И. Об ингибировании сероводородной коррозии сталей четвертичными аммонийными солями / Ю.И. Кузнецов, Л.В. Фролова, Е.В. Томина // Защита металлов. - 2006. - Т.42. - № 3. - С. 233-238.

52. Фролова, Л.В. Ингибирование сероводородной коррозии стали катамином АБ / Л.В. Фролова, Е.В. Томина, Л.П. Казанский, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 7. - С. 22-27.

53. Фролова, Л.В. Защита стали от сероводородной коррозии катамином АБ в хлоридных растворах / Л.В. Фролова, Р.А. Булгаков, Р.В. Игошин, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. - 2008. - № 9. - С. 18-22.

54. Кузнецов, Ю.И. Об ингибировании сероводородной коррозии основаниями Шиффа / Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов // Защита металлов. - 2001. - Т.37. - №3. - С. 238 - 243.

55. Кашковский, Р.В. О влиянии летучих аминов на свойства и состав сульфидной пленки при сероводородной коррозии стали. Ч. 2 / Р.В. Кашковский, Л.П. Казанский, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. - 2012. - № 9. - С. 20-28.

56. Кузнецов, Ю.И. Об ингибировании сероводородной коррозии стали летучими азотсодержащими основаниями / Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов // Защита металлов. - 2002. - Т. 38. - № 3. - С. 244-249.

57. Кузнецов Ю.И. О защите углеродистых сталей от сероводородной коррозии смесями летучих и контактных ингибиторов / Ю.И. Кузнецов, Л.В. Фролова, Е.В. Томина // Защита металлов. - 2007. - Т. 43. - № 2. - С. 160-166.

58. Фролова, Л.В. Защита стали от сероводородной коррозии ингибиторами на основе дифенилгуанидина / Л.В. Фролова, Ю.И. Кузнецов, Е.В. Томина, О.О. Зель // Коррозия: материалы, защита. - 2006. - № 10. - С. 32-36.

59. Бебих, Г.Ф. Некоторые аспекты действия ингибиторов коррозии металлов в многофазных системах / Г.Ф. Бебих, В.М. Сенько // Коррозия: материалы, защита. - 2006. - № 3. - С. 29-35.

60. Моисеева, Л.С. Защита стали в водных нефтепромысловых средах комбинированными ингибиторами коррозии / Л.С. Моисеева, О.И. Пушина // Коррозия: материалы, защита. - 2004. - № 8. - С. 6-10.

61. Стойнов, З.Б. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. - М.: Наука, 1991. - 336 с.

62. Barsoukov, Ed.E. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / Ed.E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. - N.Y.: Wiley, 2005. -608 p.

63. Кичигин, В.И. Импеданс электрохимических и коррозионных систем

/В.И. Кичигин, И.Н. Шерстобитова, А.Б. Шеин. – Пермь, 2009. - 196 с.

64. Сафонов, В.А. Импедансная спектроскопия для изучения и мониторинга коррозионных явлений / В.А. Сафонов // Электрохимия. - Т. 29. - № 1. - С. 152 - 160.

65. Ключенок, Т.В. Актуальность метода измерения электрохимического импеданса при подборе ингибиторов коррозии для различных сред / Т.В. Ключенок // Практика противокоррозионной защиты. - 2012. - № 3 (65). - С. 56 - 62.

66. Ким, Я.Р. Ингибирование коррозии и наводороживания стали в модельных пластовых водах / Я.Р. Ким, Л.Е. Цыганкова, В.И. Кичигин // Коррозия: материалы, защита. - 2005. - № 8. - С.30-37.

67. Цыганкова, Л.Е. Исследование ингибирования коррозии и проникновения водорода в сталь в имитатах пластовых вод / Л.Е. Цыганкова, Я.Р. Ким, В.И. Кичигин, В.И. Вигдорович // Практика противокоррозионной защиты. - 2005. - № 4 (38). - С. 29-38.

68. Цыганкова, Л.Е. АМДОР ИК-6 как ингибитор коррозии стали Ст3 в углекислотных и сероводородных средах / Л.Е. Цыганкова, С.С. Иванищенков, С.И. Леонов // Коррозия: материалы, защита. - 2006. - № 7. - С. 16 - 21.

69. Кашковский, Р.В. Применение спектроскопии электрохимического импеданса для изучения строения и свойств сульфидных пленок на стали. Ч. II / Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. - 2012. - № 6. - С. 27 - 35.

70. Моисеева Л.С., Кузнецов Ю.И. Ингибирование углекислотной коррозии нефтегазопромыслового оборудования. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 6. С. 565 – 577.

71. Моисеева Л.С. Разработка научных принципов защиты металлов от углекислотной коррозии ингибиторными композициями. Автореф докт. техн. наук. М.: 1996. 48 с.

72. Кузнецов, Ю.И. О регулировании рН низшими аминами при углекислотной коррозии стали / Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, К.А. Ибатуллин // Защита металлов. - 1999. - Т. 35. - № 6. - С. 586-590.

73. Маркин А.Н. Ингибиторы углекислотной коррозии металлов / Маркин А.Н. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 394 – 400.

74. De Waard., Milliams D.E. // Corrosion. Houston. NACE. 1975. V.31. № 5. P. 177 – 185.

75. Schmitt G. // Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion. Houston. NACE. 1984. V.1. pp. 1 – 10.

76. Murata T., Sato E., Matsubishi R. // Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion. Houston. NACE. 1985. V.1. pp. 64 - 68.

77. Лунев А.Ф., Розова Е.Д., Герасименко Н.А. // Трубы Всероссийской межвузовской научной конференции по борьбе с коррозией. М.: Гостоптехиздат. 1962. С. 68 – 76.

78. Фокин М.Н. О катодном деполяризующем действии углекислого газа на коррозию углеродистой стали в слабокислых рассолах хлористого кальция / Фокин М.Н., Борисова Т.В. // Защита металлов. 1979. Т. 12. № 6. - С. 663 – 667.

79. Фокин М.Н., Бутыгин Е.В., Оше Е.К. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1986. Т. 29. № 1. С. 119 – 121.

80. Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита газопромыслового оборудования от коррозии. М.: Недра. 1982. 227 с.

81. Маркин А.Н. О механизмах углекислотной коррозии стали / Маркин А.Н. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 5. С. 497 – 503.

82. Оводов А.И. // РНТ с ВНИИОЭНГ. Серия: Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1972. Вып. 2. С. 5.

83. De Waard C., Lotz U. // Corrosion – 93. NACE. 1993. P.69.

84. Jkeda A., Mukai S., Ueda M. // Corrosion – 84. NACE. 1987. P.289.

85. Маркин А.Н. Исследование углекислотной коррозии стали в условиях осаждения солей / Маркин А.Н., Легезин Н.Е. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 3. С. 452 – 459.

86. Хуршудов А.Г., Маркин А.Н. // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 6. С.1014 – 1018.

87. Легезин Н.Е., Глозов Н.П., Кессельман Г.С. Защита от коррозии нефтепромышленных сооружений в газовой и нефтедобывающей промышленности. М.: Недра. 176 с.

88. Маркин А.Н. Влияние ионов кальция и хлора на скорость углекислотной коррозии стали в условиях образования осадков солей / Маркин А.Н. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 4. С. 441 – 442.

89. Гутман Э.М. О выборе параметров, характеризующих ингибирование углекислотной коррозии стали в условиях осаждения солей / Гутман Э.М., Маркин А.Н., Сивоконь И.С., Маркина Т.Т. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 5. С. 767 – 773.

90. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев. Техника. 1981. 173 с.

91. Кузнецов, Ю.И. Защита стали летучими ингибиторами от углекислотной коррозии. I. Жидкая фаза / Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, К.А. Ибатуллин, С.В. Олейник // Защита металлов. - 2002. - Т. 38. - № 4. - С. 368-374.

92. Андреева, Н.П. Адсорбция моноэтаноламина на железе из углекислотной атмосферы / Н.П. Андреева, Р.А. Булгакова, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Соколова // Защита металлов. - 2002. - Т. 38. - № 1. - С. 22-26.

93. Кузнецов, Ю.И. Об ингибировании углекислотной коррозии стали карбоновыми кислотами / Ю.И. Кузнецов, К.А. Ибатуллин // Защита металлов. – 2002. - Т. 38. - № 5. - С. 496-501.

94. Кузнецов, Ю.И. О защите стали от углекислотной коррозии летучими ингибиторами / Ю.И. Кузнецов, К.А. Ибатуллин, А.Н. Пушанов // Коррозия: материалы, защита. - 2004. - № 9. - С. 17-21.

95. Моисеева, Л.С. Защита оборудования нефтяных и газоконденсатных скважин ингибиторами углекислотной коррозии марки КРЦ / Л.С. Моисеева, А.М. Садов // Практика противокоррозионной защиты. - 1998. - № 2 (8). - С. 33-40.

96. Вигдорович, В.И. Эффективность ингибиторов серии «АМДОР» в условиях углекислотной коррозии углеродистой стали / В.И. Вигдорович, С.А. Закурнаев // Практика противокоррозионной защиты. - 2008. - № 4 (50). - С. 40 - 44.

97. Кузнецов, Ю.И. Защита стали летучими ингибиторами от углекислотной коррозии. II. Парогазовая фаза / Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, К.А. Ибатуллин, С.В. Олейник // Защита металлов. - 2003. - Т. 39. - № 1. - С. 23 - 26.

98. Аббасов, В.М. Эффективность действия имидазолинов на основе нефтяных кислот в условиях кислотной коррозии стали / В.М. Аббасов, Л.И. Алиева, Л.М. Фендиева, Гани М. Абд Эл-Лятиф, Т.У. Ахмедов, Н.М. Мамедова // Практика противокоррозионной защиты. - 2012. - № 2 (64). - С. 38 - 41.

99. Аббасов, В.М. Синтез аминовых солей нитроновой кислоты и исследование их ингибирующих свойств при углекислотной коррозии стали / В.М. Аббасов, С.Я. Гаджиева, Р.С. Магеррамов, Л.И. Алиева, Э.Э. Гасымов, Р.А. Джафарова, Н.М. Мамедова // Практика противокоррозионной защиты. - 2012. - № 2 (64). - С. 18 - 25.

100. Роуз, Э. Химическая микробиология / Э. Роуз. - М.: Мир, 1971. - 175 с.

101. Моисеева, Л.С. Биокоррозия нефтегазопромыслового оборудования и химические методы ее подавления. Ч. I / Л.С. Моисеева, О.В. Кондрова // Защита металлов. - 2005. - Т. 41. - № 4. - С. 417 - 426.

102. Завершинский, А.Н. О, о'-дигидроксиазосоединения как потенциальные биоциды-ингибиторы коррозии в присутствии *DESULFOVIBRIODESULFURICANS* / А.Н. Завершинский, В.И. Вигдорович // Вестник ТГУ. - 2000. - Т. 5. - Вып. 1. - С.25 - 28.

103. Venzlaff, H. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria / Hendrik Venzlaff, Dennis Enning, Jayendran Srinivasan, Karl J.J. Mayrhofer, Achim Walter Hassel, Friedrich Widdel, Martin Stratmann // *Corrosion Science*. - 2013. - № 66. - P. 88 – 96.

104. Lin, Yu. Accelerated anaerobic corrosion of electroactive sulfate-reducing bacteria by electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry / Lin Yu, Jizhou Duan, Xiangqian Du, Yanliang Huang, Baorong Hou // *Electrochemistry Communications*. - 2013. - № 26. - P. 101– 104.

105. Гоник, А.А. Комплексная защита от коррозии нефтяных резервуаров по зонам агрессивного воздействия сероводородсодержащей среды / А.А. Гоник // *Практика противокоррозионной защиты*. - 2001. - № 2 (20). - С. 48-57.

106. Вигдорович, В.И. Закономерности коррозии углеродистой стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий и ее ингибирование / В.И. Вигдорович, А.В. Рязанов, А.Н. Завершинский // *Коррозия: материалы, защита*. - 2004. - № 8. - С. 35-43.

107. Ilhan-Sungur, E. Microbial corrosion of galvanized steel by a freshwater strain of sulphate reducing bacteria (*Desulfovibrio* sp.) / E. Ilhan-Sungur, N. Cansever, A. Cotuk // *Corrosion Science*. - 2007. - № 49. - P. 1097–1109.

108. Середницкий, Я.А. Научно-практические аспекты коррозии сталей в присутствии сульфатредуцирующих бактерий / Я.А. Середницкий // *Практика противокоррозионной защиты*. - 2003. - № 1 (27). - С. 20-30.

109. Антоновская, Н.С. Коррозия стали в грунте под действием бактерий цикла серы / Н.С. Антоновская, А.И. Пиляшенко-Новохатный, И.А. Козлова // *Микробиологический журнал*. - 1985. - № 3. - С. 13-18.

110. Jizhou, D. Corrosion of steel in sea mud containing active sulfate-reducing bacteria / Duan Jizhou, Hou Baorong, Li Yan, Huang Yanliang // *Proceedings of 13<sup>th</sup> Asian-Pacific Corrosion Control Conference*. - 2003. - P. 16 - 21.

111. Белоглазов, С.М. Коррозия сталей в водно-солевых средах, содержащих сульфатредуцирующие бактерии / С.М. Белоглазов, А.А. Мямина // *Практика противокоррозионной защиты*. - 1999. - № 2 (12). - С. 38-43.

112. Аббасов, В.М. Изучение антикоррозионных и биоцидных свойств продуктов алкилирования некоторых аминов галогеналканами / В.М. Аббасов, Ю.А. Абдулаев, Л.И. Алиева, А.Г. Талыбов // Практика противокоррозионной защиты. - 2008. - № 1 (47). - С. 35-37.

113. Аббасов, В.М. Влияние неорганических комплексов имидазолинов некоторых органических кислот на рост сульфатовосстанавливающих бактерий / В.М. Аббасов, Г.Ф. Мамедова, Д.Б. Агамалиева, В.М. Шафиров, С.Р. Расулов, Ш.М. Гусейнов // Практика противокоррозионной защиты. - 2009. - № 1 (51). - С. 31-40.

114. Курмакова, И.Н. Ингибирующее и биоцидное действие бромидов полиметиленимидазолиния / И.Н. Курмакова, С.В. Приходько, Н.В. Смыкун, А.П. Третьяк // Защита металлов. - 2003. - Т. 39. - № 4. - С. 399-402.

115. Вигдорович, В.И. Бактерицидная и интегральная токсикологическая характеристика ряда ингибиторов типа «АМДОР» / В.И. Вигдорович, С.А. Закурнаев // Практика противокоррозионной защиты. - 2008. - № 3 (49). - С. 54-59.

116. Вигдорович, В.И. Бактерицидные свойства ингибитора коррозии АМДОР-ИК в присутствии СРБ и влияние на продуцирование ими сероводорода / В.И. Вигдорович, А.В. Рязанов, А.Н. Завершинский // Коррозия: материалы, защита. - 2003. - № 3. - С. 44-47.

117. Вигдорович В.И. Бактерицидные свойства и подавление ингибиторами типа АМДОР-ИК диффузии водорода через стальную мембрану в присутствии СРБ / В.И. Вигдорович, М.В. Вигдорович, А.В. Рязанов, А.Н. Завершинский // Защита металлов. - 2007. - Т. 43. - № 1. - С. 103-107.

118. Завершинский А.Н. Влияние некоторых  $o,o'$ -дигидроксиазосоединений, потенциальных ингибиторов коррозии металлов, на *DESULFOVIBRIODESULFURICANS* / А.Н. Завершинский, В.И. Вигдорович, И.П. Спицын // Вестник ТГУ. - 1999. - Т. 4. - Вып. 3. - С. 320-323.

119. Завершинский, А.Н.  $O, o'$ -дигидроксиазосоединения как возможные биоциды-ингибиторы коррозии стали Ст3 в присутствии *D.DESULFURICANS* /

А.Н. Завершинский, В.И. Вигдорович // Практика противокоррозионной защиты. - 2001. - № 2 (20). - С. 16-22.

120. Вигдорович, В.И. Влияние СРБ на диффузию водорода через стальную мембрану и бактерицидное действие дигидроксиазосоединений / В.И. Вигдорович, А.Н. Завершинский // Защита металлов. - 2003. - Т.39. - № 1. - С. 100-104.

121. Терюшова, С.А. 1,4-гидрохиноны как ингибиторы коррозии и наводороживания конструкционной стали в средах с сульфатредуцирующими бактериями / С.А. Терюшова, С.М. Белоглазов, Г.С. Белоглазов // Практика противокоррозионной защиты. - 2008. - № 4 (50). - С. 60-64.

122. Пантелеева, А.Р. Решение проблемы бактериальной зараженности промышленного оборудования и нефтяных пластов с использованием ингибитора коррозии-бактерицида СНПХ-1004Р / А.Р. Пантелеева, Ю.В. Андреева, С.В. Егорова, И.В. Тишанкина, Р.М. Мухаметзянов, Л.В. Самышкина // Практика противокоррозионной защиты. - 2008. - № 3 (49). - С. 40-43.

123. Киченко А.Б. О воздействии водорода на сталь при сероводородной коррозии и приближенной оценке величины давления водорода, вызывающего повреждение мягких сталей путем ВИР / А.Б. Киченко // Практика противокоррозионной защиты. - 2003. - № 3 (29). - С. 28-37.

124. Иванов Е.С., Егоров В.В. // Защита металлов. - 1981. - Т. 17. - № 4. - С. 439-442.

125. Вагапов Р.К. Ингибирование наводороживания стали в сероводородсодержащих средах основаниями Шиффа / Р.К. Вагапов, Л.В. Фролова, Ю.И. Кузнецов // Защита металлов. - 2002. - Т. 38. - № 1. - С. 32-37.

126. Plennevaux C. Contribution of CO<sub>2</sub> on hydrogen evolution and hydrogen permeation in low alloy steels exposed to H<sub>2</sub>S environment / C. Plennevaux, J. Kittel, M. Frégonèse, V. Normand, F. Ropital, F. Grosjean, T. Cassagne // Electrochemistry Communications. - 2013. - № 26. - pp. 17 – 20.

127. Нащекина Я.Р. Исследование состояния поверхности стали методом ФЭП при ингибировании коррозии в средах, содержащих H<sub>2</sub>S / Я.Р. Нащекина,

Е.К. Оше, Л.Е. Цыганкова // Химия и химическая технология. - 2005. - Т. 48. - № 1. - С. 112-115.

128. Логинов, Н.Я. Аналитическая химия / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. - М.: Просвещение, 1975. - 487 с.

129. Цыганкова, Л.Е. Анतिकоррозионная защита стали продуктами полимеризации аминокридов в углекислотных и сероводородных средах / Л.Е. Цыганкова, А.В. Можаров, С.С. Иванищенко, Е.С. Косьяненко, А.А. Болдырев // Практика противокоррозионной защиты. - 2003. - № 2 (28). - С. 25 – 29.

130. Цыганкова, Л.Е. Ингибирование коррозии и наводороживания углеродистой стали в  $H_2S$  и  $CO_2$ -содержащей среде / Л.Е. Цыганкова, Е.Г. Кузнецова, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. - 2008. - № 2. - С. 26 - 30.

131. Ануфриев, Н.Г. Ускоренный метод оценки коррозионности кислотных растворов по отношению к низкоуглеродистой стали / Н.Г. Ануфриев, М. Атеф Эль-Сайед // Коррозия: материалы, защита. - 2010. - № 1. - С. 44 - 48.

132. Вигдорович, В.И. Оценка вкладов полисульфидной пленки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии / В.И. Вигдорович, С.А. Закурнаев // Коррозия: материалы, защита. - 2009. - № 2. - С. 17 - 22.

133. Вигдорович, В.И. Оценка парциальных вкладов защитной фазовой пленки и ингибитора в торможение коррозии металлов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.И. Федотова // Практика противокоррозионной защиты. - 2010. - № 1 (55). - С. 55 - 62.

134. Цыганкова, Л.Е. Влияние роданида калия на реакцию выделения водорода и его диффузию в сталь в кислых хлоридных растворах / Л.Е. Цыганкова, А.С. Протасов, Д.В. Балыбин, Н.А. Макольская // Коррозия: материалы, защита. - 2009. - № 7. - С. 6 - 12.

135. Цыганкова, Л.Е. Ингибирование композицией ИНКОРГАЗ-2Р сероводородной и углекислотной коррозии стали / Л.Е. Цыганкова, Е.А. Шитикова, М.Н. Есина, Ю.В. Ермакова, В.А. Яковлева, Е.Ю. Копылова //

Коррозия: материалы, защита. - № 12. - С. 20 - 24.

136. Цыганкова, Л.Е. Исследование адсорбции ингибитора коррозии и стимулятора наводороживания стали методом импедансной спектроскопии / Л.Е. Цыганкова, В.И. Кичигин, А.С. Протасов // Коррозия: материалы, защита. - 2010. - № 11. - С. 21 - 28.

137. Цыганкова, Л.Е. Изучение ингибирования коррозии углеродистой стали в имитате пластовой воды методом импедансной спектроскопии / Л.Е. Цыганкова, С.С. Иванищенко, В.И. Кичигин // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2006. - Т. 8. - № 2. - С. 105-111.

138. Tsygankova, L.E. Inhibition of carbon steel corrosion in media with H<sub>2</sub>S studied by impedance spectroscopy method / L.E. Tsygankova, V.I. Vigdorovich, E.G. Kuznetsova, V.I. Kichigin // Surface and Interface Analysis. - 2008. - Т. 40.- № 3-4. - С. 303-306.

139. Кардаш, Н.В. Методика определения водорода, диффундирующего через мембрану / Н.В. Кардаш, В.В. Батраков // Защита металлов. - 1995. - Т.31. - №4. - С. 441-444.

140. Devanathan, M. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium / M. Devanathan, Z. Stachurski // Proc. Roy. Soc. - 1962. - V. 270 A. - №1340. - P. 90 - 102.

141. Postgate, J. R. The sulphate reducing bacteria / Postgate, J. R. - 2nd. ed. Cambridge:Cambridge University Press, 1984. - P. 1208.

142. Tsygankova, L.E. Protective efficiency and bactericide action of the AMDOR type corrosion inhibitors / L.E. Tsygankova, V.I. Vigdorovitch, A.V. Ryazanov, A.V. Alyonkin // Meeting Abstracts 207<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society. - Quebec, 2005. - P. 249.

143. Цыганкова, Л.Е. Бактерицидное действие ингибитора коррозии ИНКОРГАЗ-11ТД по отношению к сульфатредуцирующим бактериям /Л.Е. Цыганкова, П.В. Лебедев, С.Г. Ковынев, Е.В. Дубинская // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. - 2012. - Т. 17. - № 4. - С. 1138-1142.

144. Физико – химические методы анализа / Под ред. Алесковского В.Б., Яцимирского К.Б. Л.: Химия, 1971. 424с.

145. Набутовский З.А. Проблемы коррозии и ингибиторной защиты на месторождениях природного газа / Набутовский З.А., Антонов В.Г., Филиппов А.Г. // Практика противокоррозионной защиты. 2000. - № 3 (17).- С.53-59.

146. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии металлов / И. Л. Розенфельд. - М.: Химия, 1977. -352 с.

147. Можаров, А.В. Универсальность действия ряда ингибиторов в условиях углекислотной и сероводородной коррозии и наводороживания углеродистой стали: дисс. канд. хим. наук: 05.17.03 / Александр Викторович Можаров. – Тамбов, 2005. - 181 с.

148. Цыганкова, Л.Е. Ингибирование коррозии и проникновения водорода в углеродистую сталь композицией АМДОР ИК-3Н2 в средах, содержащих H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> / Л.Е. Цыганкова, Е.А. Шитикова, М.Н. Есина, Ю.В. Ермакова, А.А. Зверева // Коррозия: материалы, защита. - 2010. - № 5. - С. 18-21.

149. Цыганкова, Л.Е. Ингибиторы сероводородной и углекислотной коррозии полифункционального действия / Л.Е. Цыганкова, М.Н. Есина, К.О. Стрельникова, П.В. Лебедев // Коррозия: материалы, защита. - 2012. - № 1. - С. 13-19.

150. Tsygankova L.E. Inhibition of carbon steel corrosion in media with H<sub>2</sub>S studied by impedance spectroscopy method / Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Kuznetsova E., Kichigin V.I. // Surface and Interface Analysis. 2008. Т. 40. - № 3-4. - С. 303-306

151. Л.Е. Цыганкова Исследование ингибирования коррозии стали в среде NACE, содержащей H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>, методами импедансной спектроскопии и поляризационного сопротивления / Л.Е. Цыганкова, М.Н. Есина, Д.О. Чугунов. // Коррозия: материалы, защита. - 2013. - № 6. - С. 24-32.

152. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. 334 с.