

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ УНИВЕРСАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

В.И. Вигдорович*, С.Е. Синютина*, Л.Е. Цыганкова*, В.И. Кичигин**

* Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов

** Естественнонаучный институт, г. Пермь

Посредством импедансной спектроскопии проведено исследование защитной эффективности технологической смеси пиридиновых оснований, ее раствора в тяжелом каменноугольном сольвенте и 1-(3,6-диаза-8-амино)-2-(алкил кислот таллового масла)-1,3-диаза-2-циклопентена в сероводородно-углекислотных хлоридных средах. Определено химическое и биохимическое потребление кислорода растворами ингибиторов. Показано, что изученные добавки способны к полислоистой адсорбции на поверхности электрода. Уже в малых (50 – 200 мг/л) концентрациях они являются универсальными ингибиторами кислотной, углекислотной и сероводородной коррозии стали, эффективно замедляя анодную реакцию при незначительном влиянии на катодную.

ВВЕДЕНИЕ

Ингибиторы коррозии для нефтегазовой промышленности должны обладать высокими защитными свойствами в средах с непрерывно меняющимся химическим составом уже в низких концентрациях, возможностью использования в существующих технологических схемах, экономичностью, экологической безопасностью. Практически все промышленно выпускаемые ингибиторы имеют свою оптимальную область применения. Поэтому, несмотря на существующую широкую номенклатуру замедлителей, ведется поиск универсальных ингибиторов, отвечающих перечисленным требованиям.

В современной коррозионной науке широко используется метод импедансной спектроскопии. С его помощью изучаются кинетика и механизм коррозии металлов в различных средах, вопросы, связанные с пассивацией и формированием защитных пленок, адсорбция и защитное действие ингибиторов. Существенным достоинством импедансной спектроскопии является возможность проведения экспериментов *in situ*, не нарушая условий протекания процессов, а также проведение измерений в широкой области частот. Однако в отечественной практике исследования коррозионных явлений этот метод используется пока недостаточно. В настоящей работе посредством импедансной

спектроскопии проведено исследование защитной эффективности ряда ингибиторов в сероводородно-углекислотных средах.

Вместе с тем, отметим, что применение ингибирующих составов позволяет не только продлить срок эксплуатации металлоизделий, но и уменьшить риск техногенных катастроф, снизить риск загрязнения окружающей среды и целевого продукта. Однако нельзя исключить возможность попадания ингибиторов коррозии, а также их составляющих в атмосферу, почву и воды различных категорий водопользования. Поэтому кроме оценки ингибирующей способности необходимо знание интегральной токсичности разрабатываемых противокоррозионных композиций, в частности, их химического (ХПК) и биохимического (БПК) потребления кислорода. С учетом изложенного в работе параллельно изучены указанные экологические характеристики исследованных ингибиторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проведены на стали Ст.3 в растворах NaCl (50 г/л, pH = 4 и 2), содержащих 100 мг/л H₂S и 1,6 г/л CO₂, при комнатной температуре. Необходимая концентрация сероводорода создавалась посредством внесения рассчитанного количества сульфида натрия с получением рассчитанного количества H₂S в результате взаимодействия соли с HCl. Углекислотные растворы получали насыщением рабочих сред CO₂. В качестве замедлителей изучены технологическая смесь пиридиновых оснований (ПО), ее раствор в тяжелом

каменноугольном сольвенте (ПО_{сольв}) и 1-(3,6-ди-аза-8-амино)-2-(алкил кислот таллового масла)-1,3-диаза-2-циклопентен (ЭМ-9). Концентрация ингибиторов – 50...200 мг/л.

Коррозионные испытания проведены гравиметрическим методом. Защитное действие ингибиторов Z рассчитывали по формуле:

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

где нижние индексы относятся соответственно к средам без ингибитора и с ним. Продолжительность испытаний – 24 часа.

Электрохимический импеданс стальных электродов изучали в диапазоне частот 60 кГц – 10 мГц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ с использованием потенциостата и частотного анализатора спектра Solartron 1250 (Великобритания). Рабочий ($S_{эл} = 0,785 \text{ см}^2$) и вспомогательный платиновый ($S_{пт} = 54 \text{ см}^2$) электроды располагали коаксиально. Рабочий электрод полировали, обезжиривали и подвергали катодной активации ($\Delta E = -0,2 \text{ В}$) в течение 15 мин для снятия воздушно-оксидной пленки, затем выдерживали в растворе для установления квазистационарного потенциала (15 мин) и измеряли импеданс при $E_{кор}$. Обработку результатов измерения импеданса проводили с помощью программы, разработанной в ИФХ РАН и позволяющей проводить расчеты по любым эквивалентным схемам (ЭС) с числом элементов до 12 [1]*. В основе вычислительной части программы лежит симплексный метод поиска экстремума функции многих переменных. Для избежания ситуации нахождения локального минимума функции расчет проводили несколько раз, задавая различные начальные значения элементов ЭС. Критерием оценки ЭС является среднее квадратичное отклонение s ; ЭС считается удовлетворительной при $s \leq 5 \%$.

Расчет Z по данным импедансных измерений проводили по формулам:

$$Z(R_{\text{аі}}) = \frac{R_{\text{аі}} - R_{\text{аі}}^0}{R_{\text{аі}}} \cdot 100\%,$$

$$Z(R_D) = \frac{R_D - R_D^0}{R_D} \cdot 100\%,$$

$$Z(C_{\text{dl}}) = \frac{C_{\text{dl}}^0 - C_{\text{dl}}}{C_{\text{dl}}^0} \cdot 100\%,$$

* Авторы выражают благодарность зам. директора ИФХ РАН д.х.н., проф. Ю. И. Кузнецову за предоставленную возможность проведения измерений, научному сотруднику Д. Б. Вершку и зав. лабораторией ПКЗ к.х.н. С. В. Олейнику за помощь при проведении измерений.

где $R_{\text{ан}}^0$ и $R_{\text{ан}}$ – сопротивление переноса заряда в анодной реакции, R_D^0 и R_D – диффузионное сопротивление, C_{dl}^0 и C_{dl} – емкости двойного электрического слоя в растворах без ингибиторов и с ними соответственно.

Величины ХПК и БПК₅ определяли согласно РД 52.24.421-95 [2] и РД 52.24.420-95 [3] соответственно. Результаты анализов оценивали с учетом предельно допустимой концентрации (ПДК) для коммунально-бытовых вод: ПДК(ХПК) = 30 мг O_2 /л, ПДК(БПК₅) = 6 мг O_2 /л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры $\text{Im}Z$, $\text{Re}Z$ – зависимостей, или диаграмм Найквиста, а также зависимостей модуля импеданса и сдвига фаз от частоты переменного

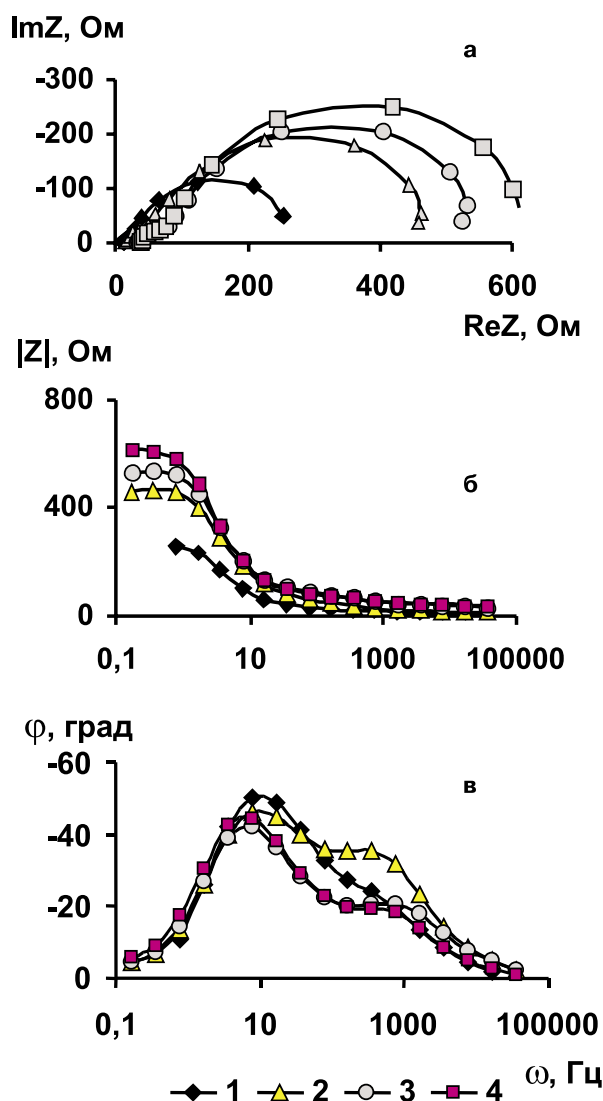


Рис. 1. Диаграммы Найквиста (а) и Бode (б, в) стали Ст3 в растворах NaCl (50 г/л, pH =2), содержащих 100 мг/л H_2S (1) и 50 (2), 100 (3) и 200 (4) мг/л ПО

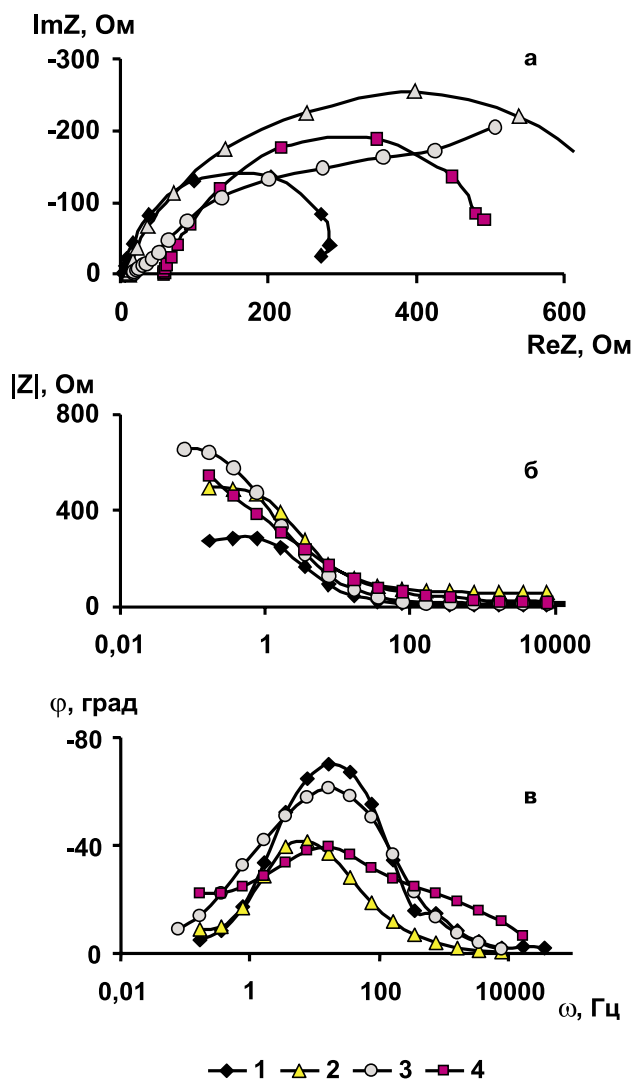


Рис. 2. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б, в) стали Ст3 в растворах NaCl (50 г/л, pH = 4), содержащих 100 мг/л H₂S и 1, 6 г/л CO₂ (1) и 100 мг/л ПО (2), ПО_{сольв.} (3) и ЭМ-9 (4)

тока, или диаграмм Боде, для стали в исследуемых средах приведены на рис. 1 и 2.

Для описания импеданса стального электрода использованы ЭС, приведенные на рис. 3 и 4. При выборе ЭС учитывали, что в исследуемых средах на стали существуют пленки различной природы. Посредством рентгеноструктурного анализа на

поверхности электрода, выдержанного в растворе HCl, насыщенном CO₂, обнаружены Fe₃O₄ со следами Fe₂O₃ и FeCl₂; в нейтральных солевых средах – Fe₃O₄ и FeCO₃; в присутствии H₂S – FeS и FeS₂. Следует полагать, что за время проведения эксперимента на поверхности электрода возможно образование пористой оксидной, сульфидно-карбонатной, либо еще более сложного состава пленки, по крайней мере, толщиной в несколько монослоев. В сероводородных средах пленка сульфидов на электроде наблюдается визуально. Оксиды Fe₃O₄ и Fe₂O₃, существующие при потенциалах активного растворения железа, имеют небольшой дефицит кислорода и являются полупроводниками *n*-типа [4, 5]. Карбонат железа, по одним данным, относится к полупроводникам с широким интервалом проводимости, по другим [6] – к диэлектрикам. Нестехиометрические сульфиды железа Fe_xS_y являются полупроводниками [7, 8], а FeS и FeS₂ обладают довольно высокой проводимостью [5, 8]. При адсорбции ингибитора возможно образование диэлектрических пленок.

Эквивалентная схема (рис. 3 а) предложена в [9] для электрода из малоуглеродистой стали, корродирующего в нейтральной среде. В ней R_s – сопротивление раствора, R_{ан} – сопротивление переноса заряда в анодной реакции ионизации металла, R_{кат} – то же в катодной реакции восстановления O₂, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя, Z_D – конечный импеданс диффузии деполаризатора Z_D = R_Dth(jωτ)^{1/2}/(jωτ)^{1/2}, где R_D = RTδ/(n²F²c_{x=0}D) – сопротивление массопереноса, τ = δ²/D – характеристическое время диффузии, δ – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии, c_{x=0} – поверхностная концентрация электроактивных частиц. Для уточнения ЭС вместо конечного импеданса диффузии использован обобщенный конечный импеданс диффузии Z_D = R_Dth(jωτ)^p/(jωτ)^p, где 0 < p < 1. Параллельно с R_{ан} включены элементы R_a и C_a, связанные с адсорбцией интермедиагов анодного процесса (рис. 3 б).

Рассмотренные ЭС описывают процесс на поверхности металла в отсутствие продуктов корро-

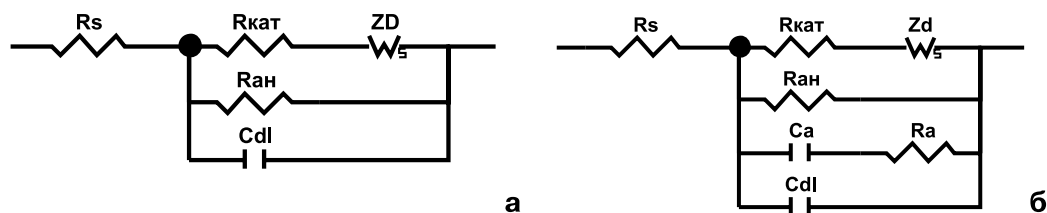


Рис. 3. Эквивалентная схема Кеддама [7] (а) и ее модификация (б)

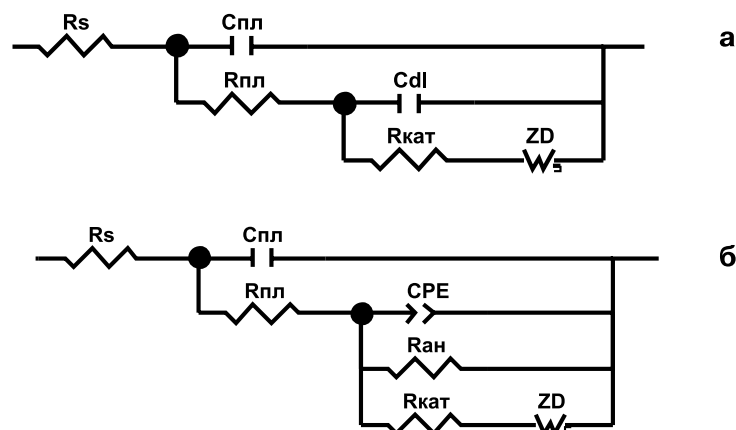


Рис. 4. Эквивалентная схема Мансфельда [8] (а) и ее модификация (б)

зии. Влияние наличия пористой пленки они учитывает лишь косвенно через изменение значений составляющих элементов. Чтобы включить пленку в модель, использована ЭС рис. 4 а, предложенная в [10] для электродов с пленками органических соединений. Она учитывает возможное формирование пористого слоя продуктов коррозии на поверхности металла, особенности массопереноса в нем и за его пределами. Не исключено, что растворение металла и восстановление кислорода идут на разных участках поверхности; анодная ионизация контролируется стадией переноса заряда, а катодный процесс – диффузией, при котором массоперенос к пористой поверхности носит неоднородный характер. В рассматриваемой ЭС C_{dl} – емкость двойного электрического слоя на границе металл // электролит в порах, $C_{пл}$ и $R_{пл}$ – емкость собственно пленки и сопротивление раствора в ее порах. Остальные обозначения расшифрованы выше. Так как измерения проводили при $E_{кор}$, то фарадеевский импеданс должен содержать вклады катодной и анодной реакций. Поэтому в ЭС дополнительно введено $R_{ан}$. Для учета неоднородности структуры вместо C_{dl} использован элемент постоянной фазы CPE, моделирующий распределенную емкость: $Z_{CPE} = K(j\omega)^{-n}$, где $j = \sqrt{-1}$, ω – частота переменного тока, K – фактор пропорциональности, n – экспоненциальный показатель, определяющий фазовое отклонение [9]. CPE определяется двумя величинами – CPE-T и CPE-R. Вновь использовали обобщенный конечный импеданс диффузии Z_D (рис. 4 б).

Обе расширенные ЭС (рис. 3 б, 4 б) удовлетворительно описывают экспериментальные спектры импеданса с $s \leq 5\%$. Согласно расчетам по схеме рис. 3 б, (таблица 1), введение в растворы стимуляторов коррозии приводит к снижению $R_{ан}$ и R_D . В

присутствии H_2S увеличивается ρ , т.к. наличие электропроводных сульфидов железа активирует поверхность и делает ее более развитой. Для углекислотных растворов такой эффект не наблюдается. Введение в растворы замедлителей приводит к повышению $R_{ан}$, снижению C_{dl} и в большинстве случаев ρ . Причем эти изменения усиливаются в присутствии H_2S , CO_2 и при снижении pH. Достижение $C_{dl} = 1 - 2$ мкФ, по-видимому, свидетельствует об образовании сплошной защитной пленки в результате полислойной адсорбции ингибитора. Это подтверждает и уменьшение при введении добавок максимума в низкочастотной области на зависимости «фазовый сдвиг – частота» (рис. 1, 2).

R_D в присутствии ингибиторов возрастает в сероводородсодержащих средах, $R_{кат}$ меняется неоднозначно. Его величина значительно меньше, чем R_D , т.е. восстановление O_2 протекает с преобладанием диффузионных ограничений. В нейтральных или близких к ним растворах коррозия, как правило, контролируется массопереносом на стадии катодного восстановления растворенного кислорода. Во всех исследованных средах эта суммарная реакция идет, вероятно, на предельном токе параллельно с восстановлением других деполяризаторов (H_2CO_3 , H_3O^+ , H_2S , протонированных молекул органических аминов). Причем процессы могут протекать как с диффузионным, так и с кинетическим контролем [12]. Если импеданс реакции восстановления водорода (РВВ) значительно меньше импеданса восстановления кислорода, то переменный ток проходит преимущественно через цепочку с импедансом РВВ и суммарный импеданс определяется вкладом РВВ (без диффузионных ограничений). Большие значения R_D не означают протекания коррозии на предельном токе, а характеризуют только параллельную реакцию вос-

Таблица 1.

Численные значения параметров расширенной эквивалентной схемы Кеддама (рис. 3 б) в растворах NaCl (50 г/л, pH = 4), содержащих 100 мг/л H₂S и 1,6 г/л CO₂, в присутствии ингибиторов (100 мг/л)

Добавка	pH	Ингибитор	R _{ан} , Ом	R _{кат} , Ом	R _D , Ом	τ, с	ρ	C _a , мкФ	R _a , Ом	C _{dl} , мкФ
–	4	–	390	28	7330	0,2	0,76	84	87	39
		ЭМ-9	440	192	9600	0,1	0,71	40	36	22
		ПО	540	10	2080	0,2	0,64	23	70	39
		ПО _{сольв.}	670	11	5035	0,1	0,53	19	42	17
	2	–	340	16	5450	1,4	0,73	14	35	13
		ЭМ-9	760	24	9335	2,1	0,76	3,7	100	5,8
		ПО	1100	26	9005	0,1	0,51	6,5	76	7,5
		ПО _{сольв.}	860	26	9565	1,9	0,69	6,0	125	7,0
H ₂ S	4	–	340	18	2050	1,9	0,83	78	7	14
		ЭМ-9	415	6	7690	2,8	0,65	65	75	4,2
		ПО	670	9	2425	0,2	0,60	21	53	4,2
		ПО _{сольв.}	1700	22	5240	0,1	0,59	8,1	49	11
	2	–	250	14	3740	0,6	0,82	43	44	26
		ЭМ-9	1502	36	11120	0,2	0,46	29	55	5,2
		ПО	1825	25	7900	0,15	0,49	38	135	4,8
		ПО _{сольв.}	1460	10	9680	0,1	0,51	40	55	7,3
CO ₂	4	–	380	22	6120	4,0	0,60	13	13	27
		ЭМ-9	1680	36	3150	80,4	0,41	17	173	18
		ПО	710	10	11965	15,1	0,63	36	110	14
		ПО _{сольв.}	710	18	3080	17,8	0,43	33	67	1,1
H ₂ S + CO ₂	4	–	360	25	3300	6,4	0,72	64	11	65
		ЭМ-9	620	17	3700	6,6	0,61	2,0	28	4,2
		ПО	740	84	18270	16,3	0,64	37	27	1,9
		ПО _{сольв.}	1655	5	17560	14,9	0,67	45	8	3,0

становления кислорода, не являющуюся при pH = 2 определяющей [13].

Численные значения параметров, рассчитанные по ЭС рис. 4 б (таблица 2), в основном, меняются согласно рассмотренным выше закономерностям. Однако в присутствии H₂S R_{ан} мало зависит от pH, а при введении CO₂, напротив, сильно возрастает. В то же время значения некоторых параметров импеданса, полученные с использованием этой ЭС, имеют неясный физический смысл. СРЕ в данной схеме – это слегка искаженная емкость двойного электрического слоя на поверхности металла (на дне пор в пленке). Поэтому СРЕ-Р не должен сильно отличаться от 1, тогда как нами получены в ряде случаев более низкие значения (до 0,62 – 0,66). При адсорбции ингибитора величина СРЕ-Т должна существенно понижаться (если, конечно, его посадка происходит и на самом металле – на дне пор, а не только на пленке). Поэтому модель рис. 4 б не вполне адекватно опи-

сывает исследуемые процессы. Вероятно, эта ЭС не учитывает характер пористых пленок на поверхности электрода, которые могут быть не только диэлектрическими, но и, как показано выше, полупроводниковыми и проводниками. Для моделирования процессов в мелких порах проводящей пленки используют импеданс трансмиссионной линии. Учет полупроводниковой пленки еще более усложнит ЭС, и без того содержащую большое число элементов. Практическое использование столь сложных ЭС крайне затруднено. Поэтому остановимся на использовании ЭС рис. 3 б, которая, по-видимому, может удовлетворительно моделировать коррозионное поведение стального электрода не только в нейтральных, но и в сероводородных и в углекислотных средах. Зависимость значений некоторых элементов ЭС рис. 3 б от концентрации ингибиторов представлена на рис. 5 и 6. Как правило, с увеличением C_{инг} растут R_{ан} и R_D и снижается C_{dl}. Для расчета защитного действия

Таблица 2.

Численные значения параметров расширенной эквивалентной схемы Мансфельда (рис. 4 б) в растворах NaCl (50 г/л), содержащих 100 мг/л H₂S и 1,6 г/л CO₂, в присутствии ингибиторов (100 мг/л)

Добавка	pH	Ингибитор	R _{ан} , Ом	R _{кат} , Ом	R _D , Ом	τ, с	ρ	CPE-T, мкФ	CPE-P	C _{пл} , мкФ	R _{пл} , Ом
-	4	-	340	45	1510	0,2	0,70	31	0,83	16	10,6
		ЭМ-9	395	60	14800	1,7	0,72	28	0,89	11	8,7
		ПО	500	65	13610	1,0	0,62	15	0,87	15	22,0
		ПО _{сольв.}	380	190	7890	0,1	0,62	16	0,83	17	12,5
	2	-	320	25	1390	0,1	0,70	45	0,84	11	11,0
		ЭМ-9	1170	32	31060	0,1	0,57	42	0,66	3,5	4,3
		ПО	1190	25	10100	0,1	0,51	28	0,75	11	14,9
		ПО _{сольв.}	850	100	18086	0,1	0,54	27	0,72	4,9	14,5
H ₂ S	4	-	280	30	560	0,2	0,75	34	0,86	63	3,8
		ЭМ-9	870	33	10940	0,6	0,61	24	0,73	5,4	5,8
		ПО	490	610	43550	1,0	0,63	18	0,92	5,7	17,5
		ПО _{сольв.}	450	21	12750	1,9	0,75	17	0,80	11	6,9
	2	-	230	22	505	1,9	0,69	38	0,92	30	12,4
		ЭМ-9	380	175	26330	3,4	0,68	24	0,83	15	25,8
		ПО	540	72	33440	3,7	0,56	25	0,80	1,9	31,7
		ПО _{сольв.}	500	45	30780	3,6	0,56	13	0,87	7,9	16,8
CO ₂	4	-	290	26	400	2,8	0,63	20	0,72	19	2,7
		ЭМ-9	2950	670	2092	52,6	0,47	47	0,62	9,8	18,6
		ПО	2160	725	1120	29,9	0,76	42	0,73	5,8	14,6
		ПО _{сольв.}	2480	620	1530	24,8	0,60	44	0,68	3,8	12,9
H ₂ S + CO ₂	4	-	230	20	340	6,3	0,71	11	0,84	63	8,4
		ЭМ-9	2220	925	3670	9,2	0,66	39	0,63	5,4	13,9
		ПО	1475	405	3720	12,2	0,69	17	0,84	4,6	46,7
		ПО _{сольв.}	1265	1260	1625	7,0	0,65	21	0,89	1,5	17,3

ингибиторов по данным импедансных измерений использовали те параметры, которые в их присутствии меняются наиболее существенно (таблица 3). Сопоставление с данными гравиметрических

испытаний показывает, что Z(R_D) явно занижено для всех ингибиторов в углекислотных средах, для ЭМ-9 – в присутствии CO₂ и H₂S, для ПО – в сероводородсодержащих растворах. В то же время

Таблица 3.

Защитное действие (Z, %) ингибиторов (100 мг/л) в растворах NaCl (50 г/л), содержащих 100 мг/л H₂S и 1,6 г/л CO₂, по данным коррозионных испытаний и импедансных измерений. pH фонового электролита: числитель – 4, знаменатель – 2. Расчеты проведены с использованием ЭС рис. 4 б

Ингибитор	Добавка	Z по данным			
		Весовых испытаний	R _{ан}	R _D	C _{dl}
ЭМ-9	-		13/55	24/42	44/72
	H ₂ S	78/85	18/83	74/74	70/70
	CO ₂	70	77	-	33
	H ₂ S + CO ₂	77	42	11	94
ПО	-		28/65	27/39	59/50
	H ₂ S	65/78	49/86	16/53	70/82
	CO ₂	65	46	49	48
	H ₂ S + CO ₂	62	51	82	97
ПО _{сольв.}	-		42/55	78/43	21/54
	H ₂ S	65/77	80/83	61/61	21/72
	CO ₂	50	46	-	96
	H ₂ S + CO ₂	61	78	82	95

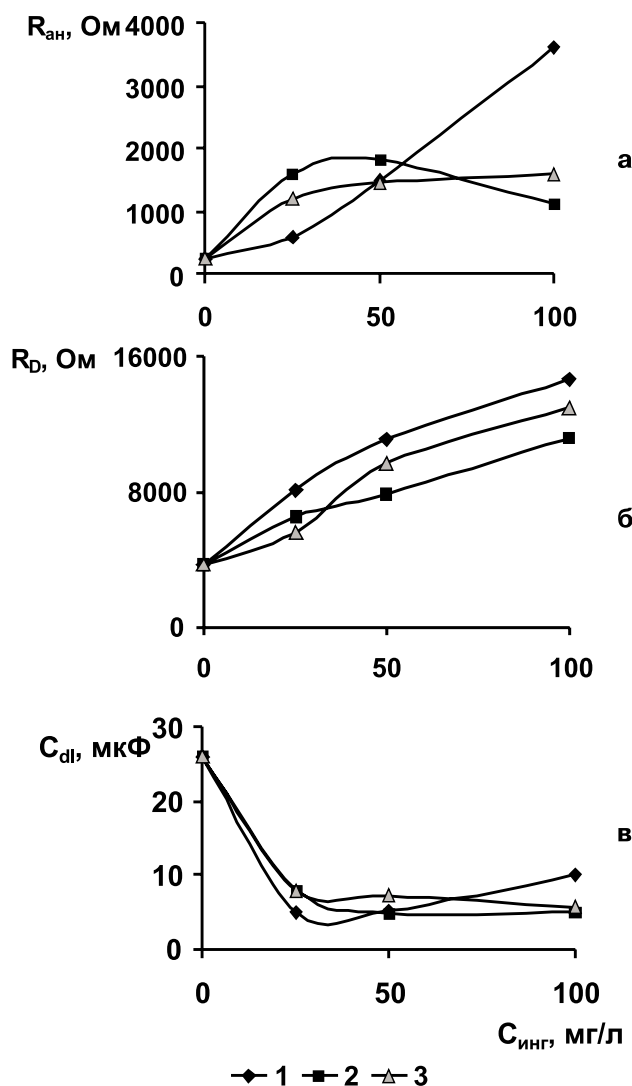


Рис. 5. Зависимость сопротивления переноса заряда в анодной (а) реакции, диффузионного сопротивления (б) и емкости двойного электрического слоя (в) от концентрации ЭМ-9 (1), ПО (2) и ПО_{сольв.} (3) в растворах NaCl (50 г/л, рН = 2), содержащих 100 мг/л H₂S. Значения рассчитаны по расширенной эквивалентной схеме Кеддама

$Z(C_{dl})$ завышено в присутствии H₂S и CO₂, а для ПО_{сольв.} – и одного CO₂. Наиболее адекватно защитная эффективность добавок связана с сопротивлением переноса заряда в анодной реакции. $Z(R_{ан})$ возрастает со снижением рН среды, в присутствии CO₂ и H₂S.

Определение химического и биохимического потребления кислорода показало, что водные растворы рассматриваемых ингибиторов характеризуются повышением величины ХПК с ростом их концентрации (рис. 7 а). Наблюдается превышение ПДК(ХПК) для коммунально-бытовых вод, за исключением ПО_{сольв.} в концентрации < 50 мг/л. Экспериментально найденные значения БПК₅ не-

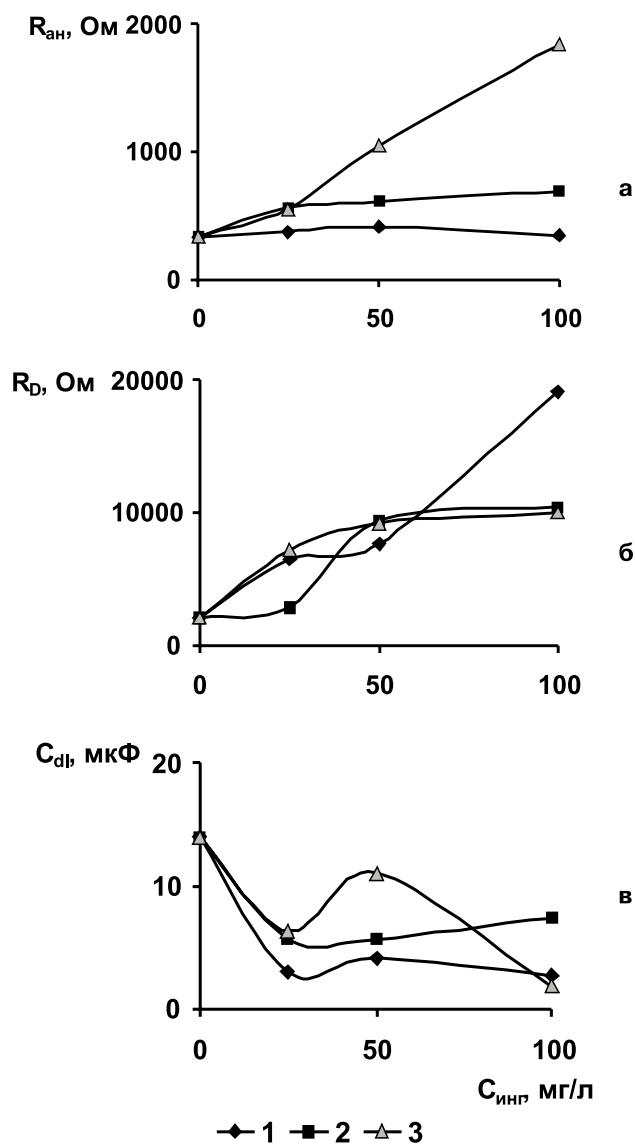


Рис. 6. Зависимость сопротивления переноса заряда в анодной (а) реакции, диффузионного сопротивления (б) и емкости двойного электрического слоя (в) от концентрации ЭМ-9 (1), ПО (2) и ПО_{сольв.} (3) в растворах NaCl (50 г/л, рН = 4), содержащих 100 мг/л H₂S. Значения рассчитаны по расширенной эквивалентной схеме Кеддама

днозначны, что обусловлено природой и концентрацией состава. Для ЭМ-9 БПК₅ растет с повышением содержания активного начала (рис. 7 б). В случае ПО и ПО_{сольв.} при $C_{состава} = 50$ мг/л наблюдается максимальное биохимическое потребление кислорода, затем БПК₅ уменьшается и становится постоянным. Вероятно, это связано с низкой способностью микрофлоры к разложению этих ингибиторов. ПДК(БПК₅) удовлетворяет ЭМ-9 в концентрации < 100 мг/л, ПО и ПО_{сольв.}, напротив, при $C > 100$ мг/л.

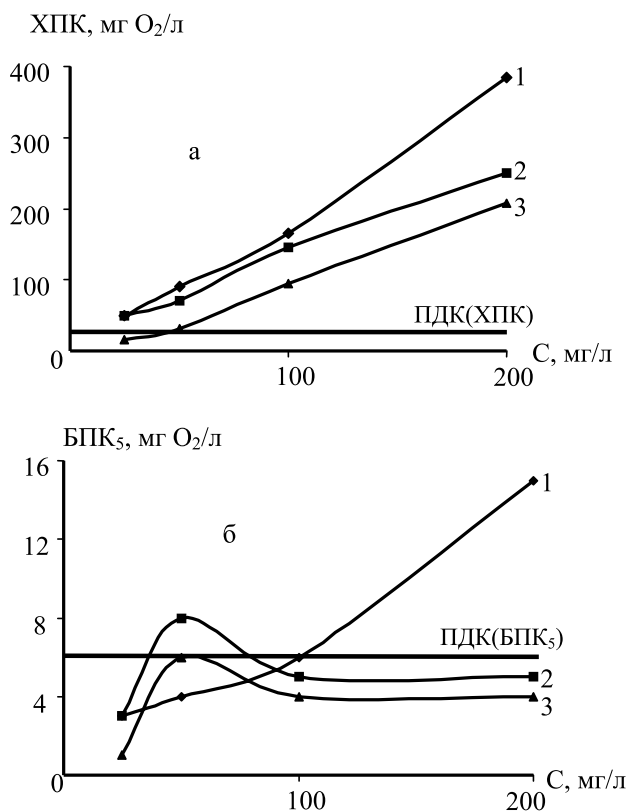


Рис. 7. Величины ХПК (а) и БПК₅ (б) водных растворов ингибиторов:

- 1 – ЭМ-9;
 2 – ПО_{сольв.} ($\omega_{\text{основного вещества}} = 28,35\%$);
 3 – ПО_{сольв.} ($\omega_{\text{основного вещества}} = 65,135$).

ВЫВОДЫ

1. Расширенная эквивалентная схема Кеддама позволяет удовлетворительно моделировать коррозионное поведение стального электрода в присутствии H₂S, CO₂ и органических аминов.

2. Изученные добавки уже в малых (50 – 200 мг/л) концентрациях являются универсальными ингибиторами кислотной, углекислотной и сероводородной коррозии стали. Их защитное действие повышается с ростом кислотности среды и достигает 80 – 85%.

3. Ингибиторы способны к полислойной адсорбции на поверхности электрода, обуславливающей торможение анодной реакции при незначительном влиянии на катодную.

4. ХПК исследованных продуктов при C_{инг} > 25 мг/л существенно превышают допустимые пределы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Веселый С.С. и др. // Электрохимия. 1992. Т. 28. С. 856.
2. РД 52.24.421-95. Методические указания. Определение химического потребления кислорода в водах. Ростов-на-Дону, 1995. 10 с.
3. РД 52.24.420-95. Методические указания. Определение в водах биохимического потребления кислорода скляночным методом. Ростов-на-Дону, 1995. 14 с.
4. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т.7. М.: ВИНТИ, 1978. С.111-158.
5. Wilhelm S.M. // Galvanic Corrosion / Ed. Н.Р.Наск. ASTM, Philadelphia, 1988. P. 23 – 34.
6. Мусеева Л.С., Куксина О.В. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 5. С. 542 – 551.
7. Герцог Э. // Коррозия металлов (в жидких и газообразных средах). М.: Металлургия, 1964. С.315 – 339.
8. Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. М.: Недра, 1966.
9. Bonnel A., Dabosi F., Deslouis C., Keddam M., Tribollet B. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 130. № 4. P. 753 – 761.
10. Mansfeld F., Kendig M.W. // Mater. Sci. Forum. 1986. V. 8. P. 337 – 350.
11. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Сававо-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
12. Мусеева Л.С. // Защита металлов. 2005. Т.41. № 1. С. 82 – 90.
13. Антропов Л.И. // Защита металлов. 1975. Т. 11. № 2. С. 260-261.