

БАКТЕРИЦИДНАЯ И ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕСИ ПОЛИАМИНОАМИДАЗОЛИНОВ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

В.И. Вигдорович*, А.В. Аленкин**, А.В. Можаров*, А.В. Рязанов*

* Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина

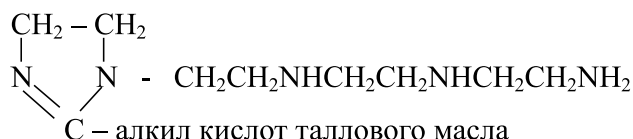
** НИИХИМПОЛИМЕР, г. Тамбов

Исследована защитная и бактерицидная способность смеси полиаминоамидазолинов на основе тетраэтиленпентамина и кислот таллового масла (ЭМ9) в условиях углекислотной и сероводородной коррозии и наводороживания углеродистой стали. Рассмотрено влияние концентрации ингибитора и H_2S , давления CO_2 в аэрированных и обескислороженных средах и pH. Для интерпретации результатов использованы данные коррозионных испытаний, электрохимической анодной и катодной поляризации, диффузии водорода через мембрану и электрохимического импеданса системы. Изучена эффективность подавления ингибитором численности СРБ и наработки ими H_2S .

ВВЕДЕНИЕ

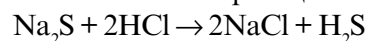
Разработка универсальных ингибиторов коррозии металлов является насущной задачей, т.к. позволяет существенно уменьшить номенклатуру подобных продуктов, и снять многие технологические вопросы их производства и применения. Под универсальностью понимается способность продуктов тормозить сразу несколько видов коррозионного воздействия или противодействовать негативному влиянию одновременно нескольких различных по природе стимуляторов коррозии. Такой подход в значительной мере снимает вопросы развития сырьевой базы, позволяет использовать исключительно отечественные ресурсы, облегчает решение проблемы экологической чистоты и импортозамещения. Особый интерес представляет использование возобновляемого природного сырья, которое имеется в стране в больших количествах. Речь идет, в частности, о применении компонентов таллового масла [1] или продуктов их химических превращений.

Целью настоящей работы является оценка универсального действия в качестве ингибитора коррозии смеси полиаминоамидазолинов, получаемых на базе тетраэтиленпентамина и кислот таллового масла – 1-(3,6-диаза-8-амин)-(С-алкилкислот таллового масла)-1,3-диазаацетопентен-2 с условной молекулярной формулой (аббревиатура – ЭМ9):



МЕТОДИКА ЭКСПРЕИМЕНТА

Исследования коррозионной стойкости углеродистой стали Ст3 проводили гравиметрически [2] при комнатной температуре с использованием шлифованных до 6 класса чистоты образцов (20x12x2 мм). Фоновые растворы во всех экспериментах содержали 50 г/л NaCl. Для введения сероводорода (25 – 100 мг/л) в процессе опыта в коррозионную среду добавляли рассчитанные количества сухого Na_2S и HCl в соответствии с реакцией:



Избыточное давление CO_2 ($1 \cdot 10^2$ и $2 \cdot 10^2$ кПа) создавалось в пластмассовых ячейках для проведения коррозионных испытаний и электрохимических измерений по [3]. Углекислый газ закачивали из баллона с последующим монотрическим контролем давления на протяжении всего опыта. Защитное действие Z рассчитано по формуле $Z = (K_0 - K_{II})/K_0$, где нижние индексы относятся соответственно к среде без ингибитора и с ним (продолжительность коррозионных испытаний – 24 ч).

Потенциостатические (потенциостат П5827м) поляризационные измерения с шагом потенциала 0,02 В проведены в трехэлектродной ячейке из стекла «пирекс» с разделенным шлифом катодным и анодным пространствами. Вспомогательный

© В.И. Вигдорович, А.В. Аленкин, А.В. Можаров, А.В. Рязанов, 2006

электрод – гладкая платина, сравнения – водный насыщенный или нормальный хлоридсеребряный. Потенциалы пересчитаны на н.в.ш.

Поток диффузии водорода оценивали при $E_{кор}$ по методике [4, 5] с использованием двухкамерной ячейки типа ячейки Деванатхана (пирекс), разделенной вертикальной мембраной (сталь Ст3, толщина – 300 мкм). Для выяснения воздействия ингибирующего продукта на поток диффузии водорода через мембрану введен коэффициент $\gamma = i_{0,H} / i_{H^+}$, где нижние индексы относятся соответственно к потоку диффузии из фонового раствора и ингибированной среды. С целью уточнения механизма действия ингибитора использована импедансная спектроскопия. Электрохимический импеданс стали измеряли в диапазоне частот $(\omega/2\pi)$ 60 кГц – 10 МГц с амплитудой переменного напряжения 0,01 мВ посредством системы фирмы Solartron (Великобритания). Рабочий (S = 0,785 см²) и вспомогательный – гладкая платина электроды располагали коаксиально (сравнения – хлоридсеребряный). Перед проведением измерений образцы полировали, обезжировали и катодно активировали ($\Delta E = 0,2$ В от $E_{кор}$) в течение 10 – 15 мин. После снятия поляризации исследуемый электрод выдерживали 10 – 15 мин в рабочем растворе для установления квазистационарного потенциала. Расчеты проводили посредством программы, разработанной в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН для ПК и IBM PC, позволяющей использовать эквивалентные схемы с числом элементов до 12 [6]. Критерием надежности оценки в ней является величина среднего квадратичного отклонения S. Эквивалентная схема принималась как удовлетворительная при $S \leq 5\%$. Для избежания использования локального максимума функции расчет повторяли многократно с различными начальными значениями эквивалентной схемы.

Методика расчета pH растворов с CO₂, H₂S или с ними одновременно базировалась на следующем (справочные данные заимствованы в [7]). Так как растворимость H₂S при 20°C и 1,013*10⁵ Па равна 0,447 г/на 100 г H₂O или 0,13 моль/л, то $D_{H_2S} = 7,69$ [H₂S]_ж; [CO₂]_ж = 0,39 $D_{\tilde{N}i_2}$; $K_a^I(H_2CO_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_a^{II}(H_2CO_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$; $K_a^I(H_2S) = 8,9 \cdot 10^{-8}$; $K_a^{II}(H_2S) = 1,3 \cdot 10^{-13}$

Уравнение материального баланса имеет вид: $[H_2S]_{исх} = [H_2S]_{равн} (0,343 V_r/V_{ж}) + 1 + K_a^I/[H^+] + K_a^I K_a^{II}/[H^+]^2$.

* Авторы выражают свою искреннюю благодарность зам. директора ИФХЭХ РАН, д.х.н., профессору Ю.И. Кузнецову за предоставленную возможность проведения измерений.

С учетом уравнения электронейтральности: $[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HS^-] + 2[S^{2-}]$ после исключения переменных получаем:

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{[CO_2]_{ж} K_{a,н}^I}{[H^+](1 + 2K_{a,н}^{II}/[H^+])} - \frac{[H_2S]_{е\tilde{N}i_2} \left(\frac{1 + 2K_{a,S}^{II}}{[H^+]} \right)}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a,S}^I (1 + 0,343 V_{\tilde{a}}/V_{ж})} \right)} + \frac{K_{a,S}^{II}}{[H^+]} = 0$$

$K_{a,C}^I$ и $K_{a,S}^I$ – соответственные константы диссоциации H₂CO₃ и H₂S; V_r и V_ж – объемы газовой и жидкой фаз. Их отношение в расчетах принято равным 1. $D_{\tilde{N}i_2}$ варьировали в пределах 10⁴ – 2*10⁵ Па, [H₂S]_{равн} – в интервале 25 – 400 мг/л. [H₂S]_{исх} = 2,94*10⁻⁵ [H₂S]_{равн}.

Изучение бактерицидной способности ингибитора проводили в питательной среде Постгейта следующего состава, г/л: NH₄Cl – 1; K₂HPO₄ – 0,5; MgSO₄*7H₂O – 2; Na₂SO₄ – 0,5; CaCl₂ – 0,1; лактат кальция – 3,5; дрожжевой экстракт – 1 мг/л. Бактерицидную эффективность оценивали относительно сульфатредуцирующих бактерий по двум методикам:

- по подавлению численности микроорганизмов в соответствии с зависимостью

$$S, \% = 100 [(N_0 - N_u)/N_0],$$

где N₀ и N_u – численность бактериальных образований соответственно в фоновой и ингибированной пробах;

- по подавлению нарабатывания микроорганизмами сероводорода (иодометрическое титрование). Следует учесть, что в этом варианте может сохраняться их жизнеспособность, но существенно угасает эффективность жизнедеятельности, наработки H₂S и опасность, в конечном счете, как стимуляторов биокоррозии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Бактерицидная способность ингибирующей смеси. Бактерицидная активность ЭМ9 достаточно высока. Даже в питательной среде, где создаются наиболее комфортные условия для жизнедеятельности микроорганизмов, она, будучи функцией концентрации ингибитора, достигает 82% (таблица 1). Таким образом, в присутствии 100 мг/л ЭМ9 (90 мас.% активного начала) эффективная численность микроорганизмов снижается в 4,3 раза.

Высокую бактерицидную способность ЭМ9 подтвердили исследования результатов наработки СРБ сероводорода (рис. 1). Присутствие уже 25 мг/л ин-

Бактерицидная способность (S, %) исследуемых составов по отношению к СРБ в питательной среде Постгейта

Концентрация ЭМ9, мг/л	S, %
25	73
50	75
100	77
200	82

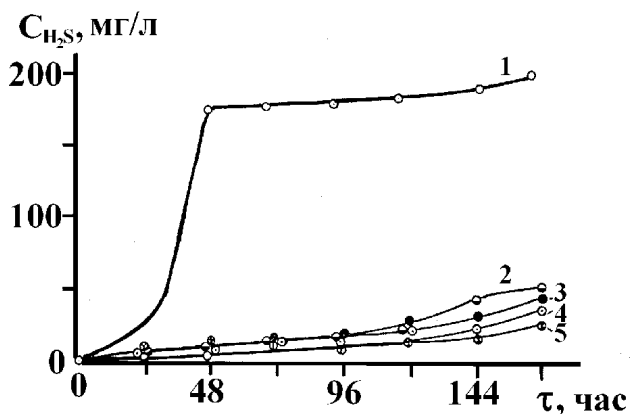


Рис. 1. Влияние концентрации ЭМ9 и продолжительности эксперимента на продуцирование сероводорода СРБ в питательной среде Постгейта.

C_{EM9} , мг/л: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200.

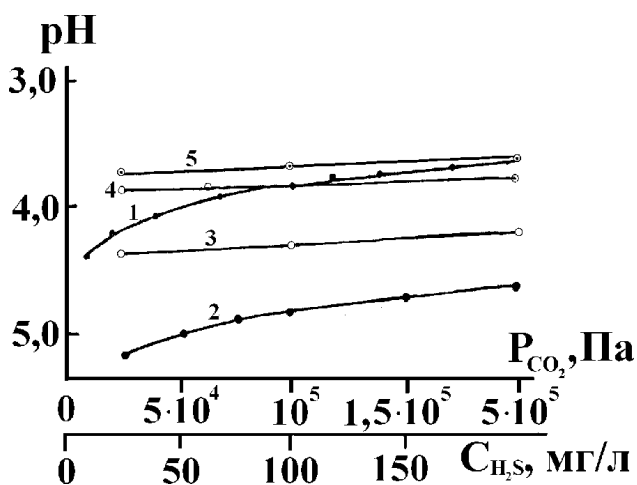


Рис. 2. Зависимость pH растворов от парциального давления CO_2 в газовой фазе и равновесной концентрации H_2S в растворе.

1. $pH = f(D_{Ni_2})$ при $\tilde{N}_{H_2S} = 0$.
2. $pH = f(\tilde{N}_{H_2S})$ при $D_{Ni_2} = 0$.
3. $pH = f(\tilde{N}_{H_2S})$ при $D_{Ni_2} = 0,1013 \cdot 10^5$ Па.
4. $pH = f(\tilde{N}_{H_2S})$ при $D_{Ni_2} = 0,013 \cdot 10^5$ Па.
5. $pH = f(\tilde{N}_{H_2S})$ при $D_{Ni_2} = 2,026 \cdot 10^5$ Па

гибитора резко снижает продуцирование H_2S микроорганизмами и не позволяет достичь так называемой экспоненциальной фазы их роста (рис. 1, кривые 1 и 2). Последующее повышение C_{EM9} еще в

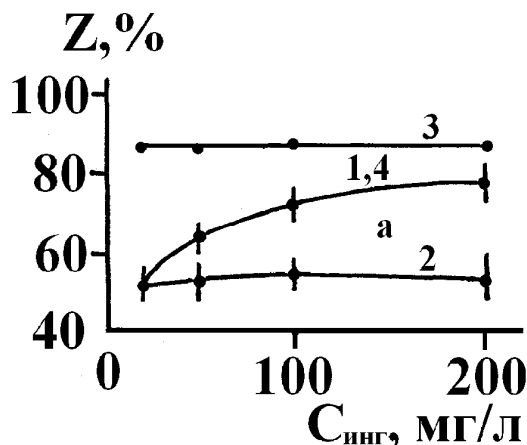


Рис. 3. Влияние pH и концентрации продукта ЭМ9 на его защитное действие при коррозии углеродистой стали Ст3 в растворах с 50 г/л NaCl и $D_{Ni_2}^{дэф} = 10^5$ Па. Комнатная температура. pH: 1 и 3 – 2; 2 и 4 – 4. 1 и 2 – необескислороженная, 3 и 4 – обескислороженная среда

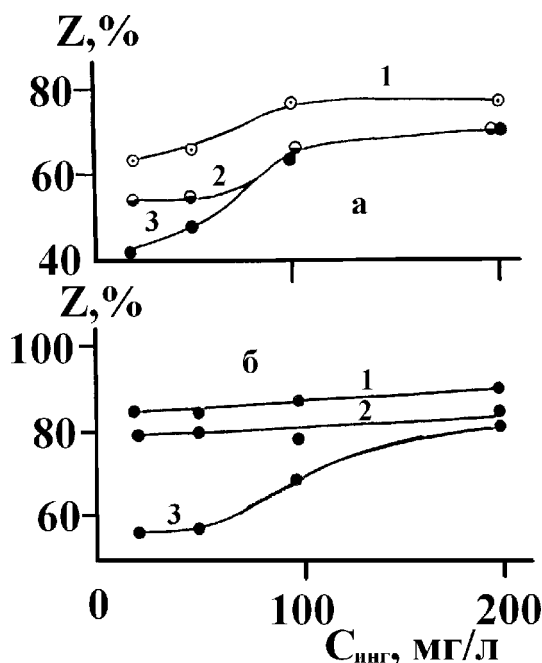


Рис. 4. Влияние pH и концентрации добавки ЭМ9 на ее защитное действие при коррозии углеродистой стали Ст3 в необескислороженных растворах с 50 г/л NaCl и 25(а) и 100 мг/л (б) H_2S . pH: а. 1 – 2, 2 – 4, 3 – 5. б. 1 и 2 – 2, 3 и 4 – 4. Комнатная температура

большой мере тормозит наработку сероводорода, но действие 50 и 200 мг/л ЭМ9 практически одинаково.

Влияние CO_2 и H_2S на pH растворов. Часто принимается, что pH пластовых вод близок к 6. Однако, H_2CO_3 и H_2S , являясь донорами протонов, должны снижать величину водородного показателя среды. Расчет, естественно, подтвердил это предположение (рис. 2). В присутствии CO_2 с ростом его равновесного давления от $2,5 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ Па pH снижается от 4,3 до 3,86 (H_2S отсутствует). Наличие H_2S 25 – 200 мг/л при $P_{N_2} = 10^5$ Па ничего не меняет. 100 мг/л H_2S (в отсутствии CO_2) приводят к pH = 5,0, но также отнюдь не к 6.

Результаты весовых испытаний. Углекислотные среды. При pH = 2 (подкисление HCl) защитное действие ЭМ9 в необескислороженных средах близко к 80%, но с уменьшением кислотности (pH = 4) снижается на 15 – 20% (рис. 3). В обескислороженных растворах защитная эффективность превышает технологические требования (pH = 2, Z = 88%) или приближается к ним (pH = 4, $C_{ЭМ9} = 200$ мг/л, Z = 81 – 82%).

Сероводородные среды. В присутствии 25 мг/л H_2S $dZ/dC_{инг} > 0$, а $dZ/dpH < 0$ (рис. 4а). Увеличение концентрации H_2S в 4 раза приводит к качественно тем же результатам (рис. 4б).

Сероводородно – углекислотные среды. В этих условиях изучена защитная эффективность ЭМ9 при 100 мг/л H_2S и $P_{N_2} = 10^5$ Па (pH = 2 и 4). Можно было ожидать, по крайней мере, три варианта зависимости:

- случай, соответствующий введению лишь сероводорода, если адсорбционная способность H_2S существенно выше H_2CO_3 и CO_2 ;
- обратный случай, соответствующий введению только CO_2 ;
- возможен промежуточный вариант, когда оказывают с близким вкладом влияние оба стимулятора коррозии.

Экспериментально при pH = 2 защитный эффект заметно выше 80% (рис. 5), при pH = 4 приближается к 80%.

Диффузия водорода через мембрану. При pH = 4 и $\tilde{N}_{H_2S} = 25$ мг/л (рис. 6). $\gamma = 2$ в присутствии 100 мг/л ЭМ9 и возрастает до 6 с повышением $C_{инг}$ вдвое. Наличие в растворе 50 – 100 мг/л H_2S более чем втрое увеличивает γ . Такая картина сохраняется с понижением pH до 2 (рис. 7). Таким образом, ЭМ9 – эффективный ингибитор наводороживания.

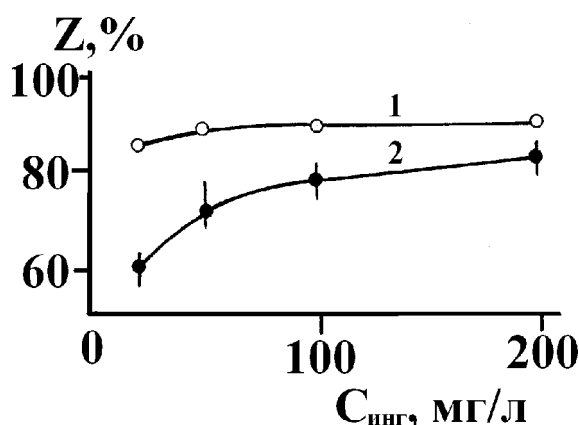


Рис. 5. Влияние pH и концентрации ЭМ9 на его защитное действие при коррозии углеродистой стали Ст3 в растворах с 50 г/л NaCl, $\tilde{N}_{H_2S} = 100$ мг/л и равновесном давлении CO_2 , равном 10^5 Па. Комнатная температура, продолжительность эксперимента – 24 ч, необескислороженная среда. pH: 1 – 2; 2 – 4

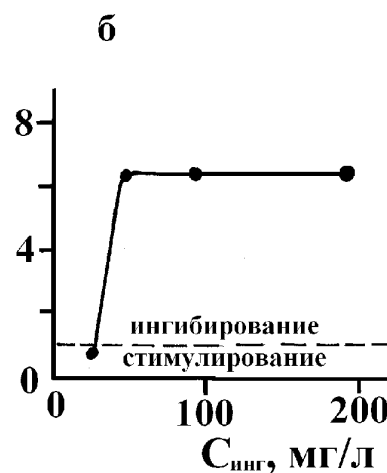
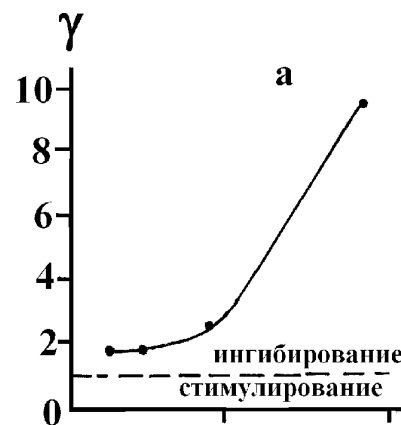


Рис. 6. Влияние концентрации смеси ЭМ9 на диффузию водорода через стальную (Ст3) мембрану из растворов, содержащих 50 г/л NaCl, при pH = 4. Концентрация H_2S , мг/л: а – 25; б – 100. i_0 (поток диффузии в неингибированных растворах), A/m^2 : а – 0,128; б – 0,219 при $E_{кор}$ входной стороны мембраны. Комнатная температура, атмосфера – воздух

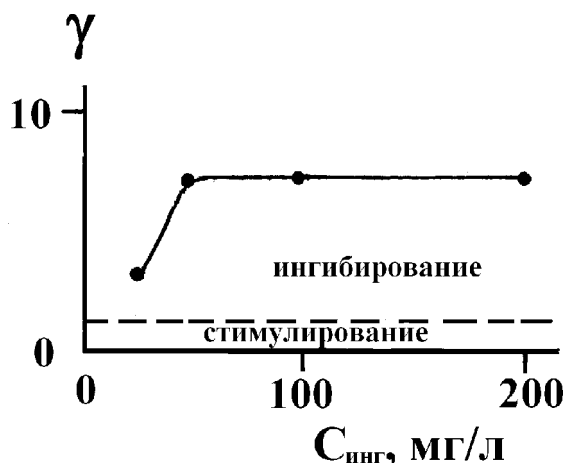


Рис. 7. Влияние концентрации смеси ЭМ9 на коэффициент подавления диффузии водорода через стальную (Ст3) мембрану из растворов с pH = 2, содержащих 50 г/л NaCl, 100 мг/л H₂S при E_{кор} ее входной стороны. i₀ (поток диффузии в неингибированном растворе) – 0,27 А/м². Атмосфера – воздух, комнатная температура

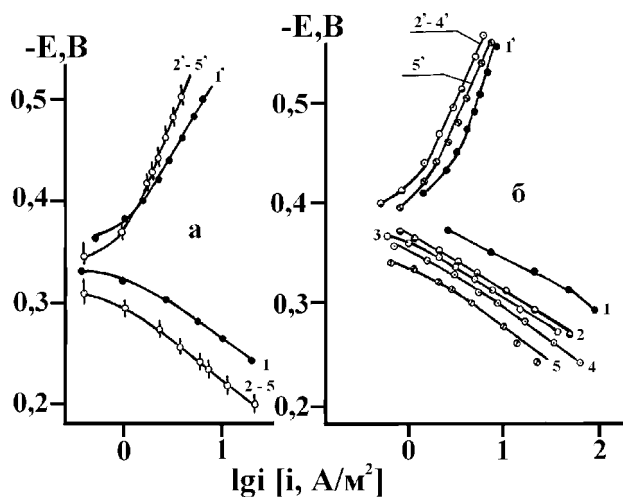


Рис. 8. Влияние концентрации добавки на кинетику катодной (1–5) и анодной (1–5) реакции при коррозии стали Ст3 в растворах с 50 г/л NaCl, содержащих дополнительно CO₂ при P_{к_к} = 10⁵ Па (а) или 100 мг/л H₂S (б). pH = 2 (необескислороженные среды). C_{инг}, мг/л. 1 и 1 – отсутствует; 2 и 2 – 20; 3 и 3 – 50; 4 и 4 – 100; 5 и 5 – 200. Комнатная температура неподвижный электрод

Данные поляризационных измерений (карбонатные среды). В подобных средах (P_{к_к} – 10⁵ Па, необескислороженные растворы) присутствие 20 мг/л ингибитора (рис. 8а, концентрация активного начала – 18 мг/л) в области малых катодных поляризаций ЭМ9 стимулирует катодный процесс, при E < 0,38 В – тормозит его. Но эффекты в том и другом случае невелики. Одновременно ингибитор резко замедляет анодную реакцию (рис. 8а, кривые 1 и 2). Однако дальнейшее увеличение C_{инг}

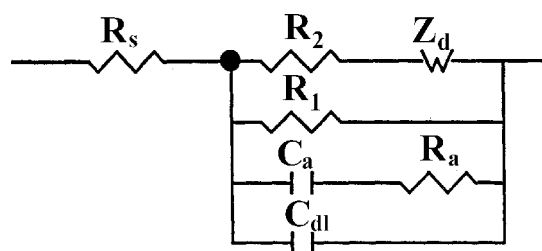


Рис. 9. Использованная эквивалентная схема

не сказывается на кинетике парциальных электродных реакций.

Хлоридно – сероводородные среды. 20 мг/л ЭМ9 во всей изученной области катодных потенциалов (рис. 8б) несколько снижают скорость катодной реакции. Увеличение C_{инг} в 4 раза картины не меняет, а 200 мг/л ЭМ9 даже несколько ускоряют процесс (pH = 2). Скорость анодной реакции затормаживается весьма существенно (d lg i_a / d lg C_{инг} < 0) во всем изученном интервале C_{ЭМ9} (рис. 8б).

Результаты импедансной спектроскопии. Использована схема (рис. 9), близкая к предложенной в [8]. Отличие заключается в том, что в нее дополнительно введена цепочка R_a – C_a, характеризующая адсорбцию интермедиаторов, образующихся в анодном процессе. Физический смысл остальных элементов эквивалентной схемы следующий: R₁ – сопротивление переноса заряда в анодной реакции, R₂ – сопротивление переноса заряда катодной реакции восстановления O₂ и соответствующих параллельных процессов в связи с наличием в растворе H₂S, CO₂ или их смеси. Исследования проведены при pH = 4 и 2, когда, особенно во втором случае, возможна водородная деполяризация. Z_D = R_D th(jωτ)^p / (γωτ)^p – обобщенный конечный импеданс диффузии. R_D = RTδ / (n²F² · C_{x=0} · D) – сопротивление массопереноса, δ – толщина эффективного диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии деполяризатора, C_{x=0} – поверхностная концентрация электроактивных частиц, 0 < p < 1. C_{dl} – емкость двойного электрического слоя, R_s – сопротивление раствора, τ = δ² / D – характеристическое время диффузии.

Согласно [9], подобная эквивалентная схема без оценки R_a – C_a пригодна для описания экспериментальных спектров импеданса стальных электродов в модельных пластовых водах, имеющих практически нейтральную реакцию среды. Однако, следует иметь в виду, что пластовых вод без H₂S, создающих pH ≤ 5, и (или) без CO₂ (pH ≈ 4), не бывает. Использование предложенной эквивалентной схемы в слабокислых средах требует обоснования. При pH = 6 и 4 преобладающим катод-

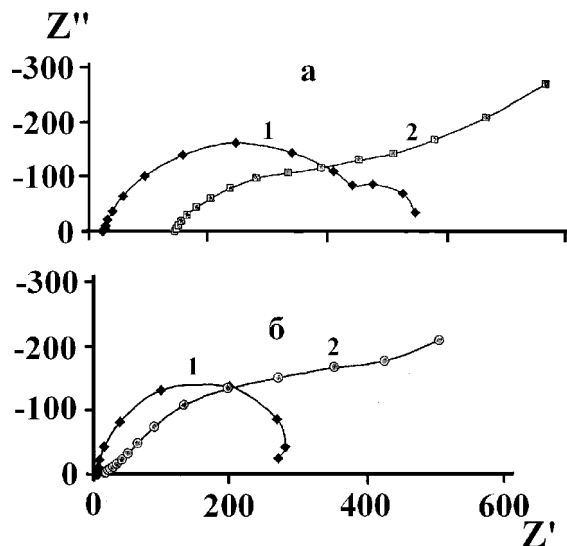


Рис. 10. Вид диаграммы Найквиста, полученной на стали Ст3 в углекислотных (а, $D_{Ni^{2+}} - 10^{-5}$ Па) и углекислотно-сероводородных (б, $D_{Ni^{2+}} - 10^{-5}$ Па, $N_{H_2S} - 100$ мг/л) растворах, содержащих 50 г/л NaCl. 1 – неингибированная среда; 2 – 100 мг/л смеси ЭМ9. Комнатная температура

ным процессом может быть восстановление O_2 . С подкислением до $pH = 2$ появляется водородная деполяризация, причем перенапряжение реакции восстановления H_3O^+ (РВВ) не связано с перенапряжением диффузии, а обусловлено замедленностью стадий разряда или химической рекомбинации. Импеданс РВВ, в первом приближении, может быть смоделирован сопротивлением, которое включено параллельно с импедансами процессов восстановления O_2 и ионизации металла. При этом сопротивление переноса заряда РВВ объединяется с сопротивлением переноса заряда анодной ре-

акции в R_1 . Литературные [8] и наши данные показывают, что теоретические и экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются по критерию взвешенной суммы квадратичных отклонений при $pH = 2$ и 4. В качестве примера приведены результаты, полученные в средах с CO_2 и $CO_2 + H_2S$ (рис. 10). Таким образом, использованная эквивалентная схема (рис. 9) удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса в слабокислых средах, содержащих H_2S , CO_2 , добавку ЭМ9 или полученные в подобных неингибированных растворах.

Результаты обработки параметров эквивалентной схемы приведены в таблицах 2 и 3 (комнатная температура).

В таблице 2 в первом столбце вещество, стоящее после знака «+» введено в раствор помимо хлорида натрия.

В неингибированных растворах с введением сероводорода, CO_2 или этих продуктов одновременно сопротивление переноса катодной реакции меняется незначительно (таблица 2). Небольшие колебания R_2 представляются несущественными. Одновременно в присутствии H_2S наблюдается снижение сопротивления массопереноса, наличие CO_2 , напротив, его повышает (таблица 2). В сероводородных средах сопротивление переноса анодной реакции существенно уменьшается. В углекислотных и смешанных – оказывает обратное действие. Это коррелирует с результатами поляризационных измерений и весовых испытаний. H_2S обычно облегчает анодный процесс и увеличивает скорость коррозии, CO_2 – часто ведет себя как сравнительно малоэффективный ингибитор (с

Таблица 2.

Параметры электрохимического импеданса Ст3, полученные с использованием эквивалентной схемы рис. 9, в растворах, содержащих стимуляторы коррозии и наводороживания и 100 мг/л ЭМ9 ($pH = 2$) Числитель – фоновый раствор, знаменатель – содержащий 100 мг/л ЭМ9

Состав раствора	R_2 , Ом	R_D , Ом	τ , с	ρ	R_1 , Ом	C_a , мкФ/см ²	R_a , Ом	C_{dl} , мкФ/см ²
50 г/л NaCl	16/24	5450/9335	1,4/2,1	0,73/0,76	340/360	14/8,6	35/100	13/6
+100 мг/л H_2S	14/36	3740/11120	0,6/0,2	0,82/0,48	250/1502	4,3/29	44/55	26/5
+1,6 г/л CO_2^*	22/36	6120/3150	4/-	0,60/0,41	380/1680	13/17	13/173	27/18
+100 мг/л H_2O +46 г/л CO_2^*	25/17	3300/3700	6,4/6,6	0,72/0,61	360/620	64/2	11/28	65/3

* $pH = 4$

Параметры электрохимического импеданса СтЗ, полученные с использованием эквивалентной схемы рис. 9, в растворах, содержащих 50 мг/л NaCl, 100 мг/л H₂S и ЭМ9.

pH	C _{ЭМ9} , мг/л	R ₂ , Ом	R _D , Ом	τ, с	ρ	R ₁ Ом	C _a , мкФ/см ²	R _a , Ом	C _{dl} , мкФ/см ²
2	-	14	3740	0,6	0,82	250	14	835	13
	50	15	8150	0,2	0,48	950	9	100	6
	100	36	11120	0,2	0,46	1502	5	76	8
	200	33	14680	0,7	0,44	3610	4	125	7
4	-	18	2050	1,9	0,83	340	78	7	14
	50	6	6480	2,6	0,66	375	54	50	3
	100	6	7690	2,8	0,65	415	65	75	4
	200	13	9130	23	0,72	325	80	75	8

Z порядка 40%). Это, видимо, и находит отражение в характере изменения R₁. Емкость двойного электрического слоя в присутствии H₂S и CO₂ заметно возрастает, что вероятно, связано с появлением сульфидных и карбонатных образований как продуктов коррозии.

При введении 100 мг/л ингибитора величина R₂ практически остается той же (таблица 2), что коррелирует со слабым изменением скорости катодной реакции (рис. 8), либо с практической неизменностью кинетики этого процесса. Интересно, что R_D в карбонатных средах снижается, но, согласно экспериментальным данным, также уменьшается и скорость коррозии стали (рис. 3 – 5), хотя из самых общих соображений картина должна быть обратной. Исключение составляет сероводородный раствор (без CO₂), когда введение ЭМ9 изменяет R_D «требуемым» образом (таблица 2).

Ингибитор резко увеличивает сопротивление переноса анодной реакции R₁, но только в присутствии H₂S либо CO₂ или в сероводородно-углекислотной среде. Величина Z 100 мг/л добавки составляет соответственно 83, 77 и 42%, что коррелирует с данными весовых испытаний. Занижен лишь результат в комплексной сероводородно-углекислотной среде. Характер изменения C_a позволяет предположить, что в процессе анодного растворения стали образуются интермедиаты, а, следовательно, ионизация протекает в несколько стадий. Степень заполнения поверхности стали ЭМ9 достаточно велика, т.к. в его присутствии C_{dl} существенно уменьшается, особенно при наличии H₂S. В карбонатных средах его адсорбционная способность существенно понижена (необескислороженные среды), что также хорошо коррелирует с результатами весовых испытаний (рис. 3).

Рассмотрим влияние концентрации ингибитора на параметры используемой эквивалентной схе-

мы (таблица 3). В сероводородных средах рост C_{ЭМ9} практически вдвое увеличивает сопротивление переноса катодной реакции (C_{инс} – 100...200 мг/л). Но такая картина характерна для растворов с pH = 2. Снижение кислотности (pH = 4), напротив, приводит к уменьшению R₂. Это противоречит экспериментальным данным, полученным весовым методом, т.к. ингибирование позволяет получить заметный защитный эффект (40 – 65%). Величина R_D, независимо от кислотности сероводородных растворов, возрастает симбатно C_{инс}. Так как R_D >> R₂ и R_D >> R₁, то можно было бы предположить, что скорость коррозии стали лимитируется массопереносом в катодной реакции. Но это противоречит данным поляризационных измерений (ПИ), т.к. одновременно ингибитор существенно снижает сопротивление переноса анодного процесса, что, напротив, хорошо коррелирует с ПИ. В связи с этим интересно было рассчитать защитный эффект ЭМ9 по данным R_D и R₁.

Среды с pH = 2. Z_i по характеру изменения R_D, Z₅₀, Z₁₀₀ и Z₂₀₀ соответственно равны (индекс – концентрация ЭМ9, мг/л): 54, 66 и 74%. Расчет по R₁ соответственно дает 73, 83 и 93%.

Среды с pH = 4. Z_i по изменению R_D равны: 44, 73 и 77%. По R₁ – соответственно имеем: 7, 18 и меньше 0. Данные, полученные по R_D при pH = 2, несколько занижены, а по R₁ – превышают экспериментальные результаты. Со снижением кислотности до pH = 4 R_D позволяет получить гораздо более реальные результаты, чем R₁.

Согласно характера концентрационного эффекта изменения C_a следует полагать, что механизмы анодного растворения стали СтЗ при pH = 2 и 4 существенно различаются. Их, видимо, нельзя описывать общей схемой, т.к. в более кислых растворах в одном процессе образуются интермедиаты. При pH = 4 – их нет, либо концентрация

промежуточных частиц очень мала. Очевидно, и вклад массопереноса катодной реакции и R_1 существенно зависит от кислотности среды. Это легко понять, т.к. при $pH = 4$ доля реакции выделения водорода резко падает и определяющей становится кислородная поляризация.

ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемая смесь полиаминоамидазолинов, полученных с использованием кислот таллового масла и обозначенная аббревиатурой ЭМ9, несомненно обладает свойствами универсальной ингибирующей добавки. Мало того, что она уже в концентрации порядка 100 мг/л, а в ряде случаев и меньше (технологическая форма), существенно тормозит сероводородную коррозию и наводороживание углеродистой стали. Одновременно она эффективно подавляет разрушение металла в обескислороженных углекислотных средах. Важной особенностью ЭМ9 является выраженная (с $S \approx 77 - 80\%$) бактерицидная способность по отношению к сульфатредуцирующим бактериям. Этот состав, несомненно, перспективен как ингибитор в условиях коррозии углеродистой стали в пластовых водах нефтегазодобывающих управлений, содержащих отдельно или вместе H_2S и CO_2 как стимуляторы коррозии и наводороживания, либо при постоянной подаче сероводорода в результате жизнедеятельности СРБ.

Исследования электрохимического импеданса показывают, что при $pH = 4$ коррозия контролируется массопереносом деполяризатора, которым не обязательно является растворенный кислород. В качестве окислителя могут выступать серу- и углеродсодержащие частицы. Однако подвод последних к корродирующей поверхности также лимитируется скоростью массопереноса. Это доказы-

вается выполнением неравенств $R_D \gg R_1$ и $R_D \gg R_2$, слабой зависимостью сопротивления переноса анодной и катодной реакцией от $C_{инг}$ (таблица 3) и удовлетворительной корреляцией Z_p , полученных из данных весовых испытаний стали и электрохимического импеданса изученных систем.

Иная картина наблюдается при $pH = 2$, когда, очевидно, значительный вклад вносит реакция выделения водорода, скорость которой лимитируется кинетическими факторами (разряд, химическая рекомбинация). Вклад кислородной деполяризации и других катодных процессов, контролируемых диффузией, резко снижается. И хотя попрежнему $R_D \gg R_1$ и R_D / R_2 составляет иногда 7 – 8 раз, контролирующей становится ионизация металла, которая резко затормаживается в присутствии ЭМ9. Это учитывается R_1 , в которое входит сопротивление переноса РВВ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумароков В.П., Ваньян М.Л., Аскинази А.П. Талловое масло. М.: Изд-во «Лесная промышленность». 1965. 147 с.
2. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов. М.: Металлургия. 1965. 280 с.
3. Кузнецов Ю.И., Ваганов Р.К. // Защита металлов. 2000. Т.36. №5. С. 520 – 524.
4. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. №4. С. 441 – 444.
5. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 2000. Т.36. №1. С. 64 – 66.
6. Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Веселый С.С. и др. // Электрохимия. 1992. Т.28. №6. С. 856 – 859.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 456 с.
8. Bonnel A., Dabosi F., Deslouis C. and all. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 130 №4. P. 753 – 761.