

УДК 620.193

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© С.Е. Синютина, В.И. Вигдорович

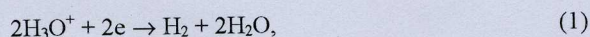
Sinutina S.E., Vigdorovitch V.I. The modern state and problems of sulphur-hydrogen corrosion of metals in the electrolytic solutions. Some problems of sulphur-hydrogen corrosion as H⁺ cathode reduction theoretical aspects, peculiarities of H₂S-corrosion, total regularities of the corrosion inhibitors action, protection at the presence of hydrogen sulphide are considered in the article.

ВВЕДЕНИЕ

Сероводородная коррозия – одна из наиболее серьезных причин коррозионного разрушения при эксплуатации оборудования в широком диапазоне сред и условий. Содержание сероводорода в обводненной нефти некоторых нефтяных скважин достигает 500 мг/л. Сероводород обладает уникальными агрессивными свойствами и вызывает коррозионное повреждение оборудования в результате электрохимической, а возможно, и химической, коррозии и водородного охрупчивания. Коррозия металлов в кислых и сероводородных средах протекает в основном с водородной деполаризацией, поэтому большой интерес представляет изучение механизма и кинетики реакции катодного выделения водорода (РВВ).

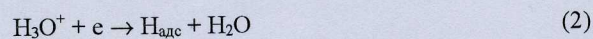
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Механизм катодного восстановления доноров протонов, выражаемый, в частности, суммарной реакцией

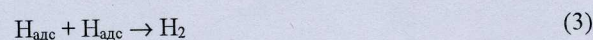


детально анализируется во многих монографиях и обзорах [1–7].

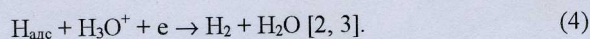
Процесс может протекать через медленные стадии: – разряда (реакция Фольмера)



– рекомбинации (реакция Тафеля)



– электрохимической десорбции (реакция Гейровского)



Суммарную реакцию можно представить как комбинацию любых двух стадий (2) – (3) или (2) – (4).

В механизме Фольмера – Тафеля лимитирующей может выступать как стадия разряда, так и рекомбинации. В механизме Фольмера – Гейровского замедленным может быть либо разряд, либо электрохимическая десорбция. Согласно [6, 8], на железе лимитирующей является реакция (3), по [9, 10] – стадия (4).

Для условий замедленного разряда в условиях энергетически однородной поверхности получены зависимости [1]:

$$\varphi = \text{const}_1 + \frac{2RT}{\alpha F} \ln C_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_k \quad (5)$$

$$\eta_H = \text{const}_2 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln C_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_k \quad (6)$$

Лимитирующей стадии электрохимической десорбции соответствуют уравнения:

$$\varphi = \text{const}' + \frac{2RT}{(1+\alpha)F} \ln C_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{RT}{(1+\alpha)F} \ln i_k \quad (7)$$

$$\eta_H = \text{const}'' - \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln C_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{RT}{(1+\alpha)F} \ln i_k \quad (8)$$

Для замедленной рекомбинации получены зависимости:

$$\varphi = \text{const}_3 + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{RT}{2F} \ln i_k \quad (9)$$

$$\eta_H = \text{const}_3 + \frac{RT}{2F} \ln i_k \quad (10)$$

Данные уравнения позволяют оценить теоретические величины кинетических параметров катодного восстановления ионов водорода, что дает возможность судить о механизме реакции [11].

Кинетические параметры катодного восстановления ионов водорода (энергетически однородная поверхность, $\psi_1^* = 0$, $\alpha = \beta = 0,5$, $T = 293$ К [12])

Лимитирующая стадия	Параметры					
	$\frac{d\varphi}{d\lg i_x}$, мВ	$\frac{d\varphi}{d\lg C_{H_3O^+}}$, мВ	$\left(\frac{d\lg i_x}{d\lg C_{H_3O^+}}\right)_\varphi$, мВ	$\frac{d\eta_H}{d\lg i_x}$, мВ	$\frac{d\eta_H}{d\lg C_{H_3O^+}}$, мВ	$\left(\frac{d\lg i_x}{d\lg C_{H_3O^+}}\right)_\eta$, мВ
Разряд	-116	116	1,0	116	-58	0,5
Рекомбинация	-29	58	58	29	0	0
Электрохимическая рекомбинация	-39	77	77	39	-20	0,5

На железе в кислых средах зависимость плотности катодного тока от перенапряжения водорода (η_H) передается уравнением Тафеля:

$$\eta_H = a + b \lg i_K \quad (11)$$

Тафелевский наклон принимает значения от 0,10 до 0,14 В [9, 10, 13–15].

Анализ литературы [9, 13, 15–21] показывает, что в водных растворах кислот выделение водорода на железе лимитируется стадией разряда ионов H_3O^+ . Образование H_2 при достаточно больших i происходит по механизму электрохимической десорбции. Но эти представления, очевидно, являются упрощенными. Механизм РВВ на реальных поверхностях твердых металлов сложнее, чем следует из каких-либо простых теорий процесса. Так, на поверхности железа возможно наличие участков, на которых процесс протекает с различными лимитирующими стадиями [4].

В работах зарубежных авторов последних лет рассматривается связь механизма катодного выделения водорода с величиной электродного потенциала, перенапряжением, типом изотермы адсорбции и степенью заполнения поверхности адсорбированным водородом. Так, в [22] проведена проверка основных кинетических выводов для механизмов Фольмера – Гейровского и Фольмера – Тафеля и получены выражения для зависимости степени заполнения поверхности и плотности тока от перенапряжения без кинетических приближений. Используя обработку уравнений для скоростей элементарных стадий реакции [23, 24], для маршрута Фольмера – Гейровского получены зависимости:

$$\theta = \frac{\theta^e s^{-\lambda} (m_H + e^{-f\eta})}{(1 - \theta^e) (1 + m_H e^{-f\eta}) + \theta^e s^{-1} (m_H + e^{-f\eta})} \quad (12)$$

$$\frac{j}{j_V^0} = \frac{2m_H s^{-\lambda} (e^{-(2-\alpha)f\eta} - e^{\alpha f\eta})}{(1 - \theta^e) (1 + m_H e^{-f\eta}) + \theta^e s^{-1} (m_H + e^{-f\eta})}, \quad (13)$$

где θ^e – равновесная степень заполнения поверхности $f = F/RT$, α и λ – факторы реакционной и адсорбционной симметрии, $s = e^{U(\theta - \theta^e)}$, где U – параметр взаимодействия между атомами адсорбированного водорода, m_H – отношение равновесных скоростей стадий Гейровского и Фольмера.

Для механизма Фольмера – Тафеля получено уравнение

$$a(\theta)\theta^2 + b(\theta, \eta)\theta + c(\theta, \eta) = 0, \quad (14)$$

$$a(\theta)\theta^2 = 2m_T \left\{ \frac{s^2(1-\lambda)}{\theta^{e^2}} - \frac{s^{-2\lambda}}{(1-\theta^e)^2} \right\} \quad (15)$$

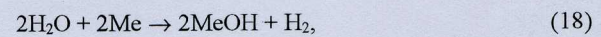
$$b(\theta, \eta)\theta = \frac{4m_T s^{-2\lambda}}{(1-\theta^e)^2} + e^{\alpha f\eta} \left\{ \frac{e^{-f\eta} s^{-\lambda}}{1-\theta^e} + \frac{s^{1-\lambda}}{\theta^e} \right\} \quad (16)$$

$$c(\theta, \eta) = -\frac{2m_T s^{-2\lambda}}{(1-\theta^e)^2} - \frac{e^{-(1-\alpha)f\eta} s^\lambda}{1-\theta^e}, \quad (17)$$

где m_T – отношение равновесных скоростей стадий Тафеля и Фольмера.

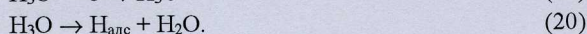
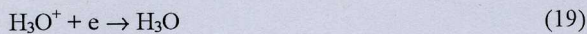
Обсуждены условия существования тафелевских участков и показана независимость тафелевского наклона от типа адсорбции на промежуточной стадии реакции [22]. В [25] с использованием классических методов исследования в сочетании с импеданс-спектроскопией обосновано изменение механизма РВВ с уменьшением потенциала электрода.

Рядом авторов рассматриваются «нетрадиционные механизмы» выделения водорода на железе и металлах его группы. По [26] катодное выделение водорода может происходить в ходе неэлектрохимической реакции



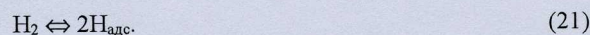
что подтверждается независимостью изотопного состава водорода при катодной поляризации железа от величины потенциала. В [27, 28] рассмотрено образование $H_2O_{адс}$ и $MeOH_{адс}$, а авторами [29, 30] показано, что адсорбция воды с образованием поверхностных комплексов с переносом заряда (ПКПЗ) может привести к электростатическому экранированию металла адсорбционным слоем и резкому снижению зависимости скорости электрохимической реакции от потенциала. При достаточно отрицательных потенциалах концентрация $MeOH_{адс}$ крайне мала, и уже нельзя утверждать, что процесс (18) является быстрым. С ростом катодной поляризации возрастает вклад обычных «традиционных» путей катодного выделения водорода.

В [1] предложена схема разряда иона гидроксония с образованием радикала:



Если лимитирует (19), то кинетическое уравнение будет таким же, как и в случае замедленного разряда; если замедленной является (20) – как случае замедленной рекомбинации.

Закономерности, не укладывающиеся в рамки теории замедленного разряда, появляются при реализации безбарьерного разряда, наиболее вероятного для металлов с высоким перенапряжением водорода при невысоких катодных потенциалах [31]. В этом случае перенапряжение практически не зависит от pH и состава раствора, $V_k = 59$ мВ. В [31, 32], как один из вариантов, рассмотрен адсорбционно-электрохимический механизм катодного выделения водорода. На первой стадии из раствора быстро адсорбируются молекулы водорода



Последующая замедленная стадия протекает как электрохимическая десорбция.

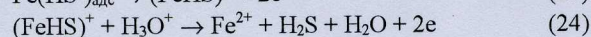
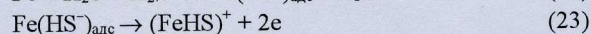
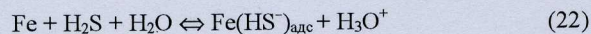
Присутствие в растворе других доноров протона, кроме ионов гидроксония, а также поверхностно-активных веществ, конкурирующих за активные центры на поверхности металла, еще более усложняет ситуацию.

ОСОБЕННОСТИ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ

Растворимость сероводорода в воде при 30 °С с парциальным давлением порядка 10^5 Па составляет приблизительно 3000 мг/л. Насыщенный раствор H_2S имеет концентрацию ионов H^+ с pH, близким 4. В кислых растворах (при pH < 4) сероводород находится преимущественно в виде молекул, в щелочных растворах (при pH выше 9) – в виде ионов [33, 34]. Классическое долевое соотношение ионов в зависимости от pH приведено в [35].

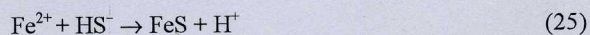
Характерная особенность сероводорода как коррозионного агента – стимулирование парциальных электродных реакций. Эти представления основаны на предположении образования промежуточных соединений, играющих роль поверхностных катализаторов.

Еще в 50-е годы [36] высказано предположение об образовании при анодном растворении железа частицы FeSH^+ . Согласно механизму, предложенному З.А. Иофа [37], усиление анодной реакции ионизации железа сероводородом описывается схемой:



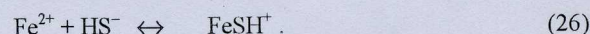
Образующийся комплекс разлагается, и H_2S регенерируется. При образовании хемосорбированного катализатора $\text{Fe}(\text{HS}^-)_{\text{адс}}$ на поверхности металла прочная связь атомов железа с серой предположительно приводит к ослаблению связи между атомами металла и облегчению их ионизации. К этому же ведет сниже-

ние приэлектродной концентрации ионов двухвалентного железа в результате взаимодействия:

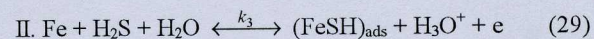
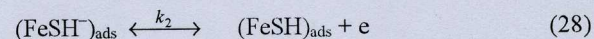
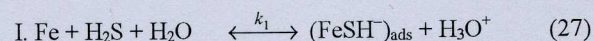


Одновременно наблюдается сдвиг электродного потенциала железа в отрицательную сторону и, как следствие, увеличение скорости анодного процесса [38].

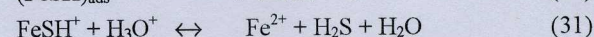
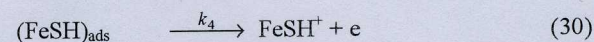
Данные, подтверждающие существование частицы FeSH^+ , приведены в [39]. Автором [40] методом потенциометрического титрования подтверждено существование ранее предсказанного катиона FeSH^+ , определена константа равновесия реакции



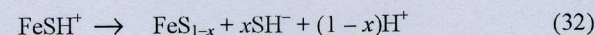
На основании изучения импеданса железного электрода в кислых сероводородсодержащих растворах предложены две модели растворения железа [41]:



Далее следуют стадии

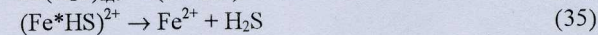
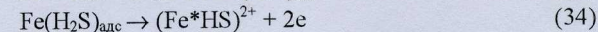
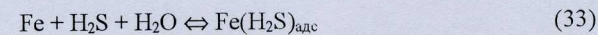


При низких плотностях тока доминирует хемосорбция сероводорода, и процесс протекает в соответствии с (I); при высоких положительных потенциалах – по (II). Показано, что FeSH^+ могут входить непосредственно в растущий слой маккинавита:



или могут подвергаться гидролизу с образованием Fe^{2+} .

В [42] каталитическая роль отводится молекуле сероводорода:



Лимитирует электрохимическая стадия.

Облегчение в присутствии сероводорода катодной реакции [43, 44] объясняют снижением перенапряжения за счет более легкого разряда водорода из молекулы H_2S . Предлагается каталитический механизм протекания катодной реакции, однако схема [43] предусматривает образование на первой стадии H_2 :

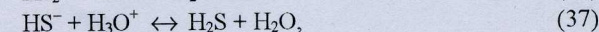
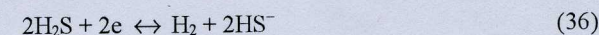
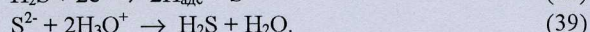
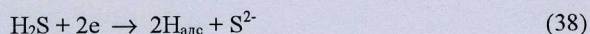
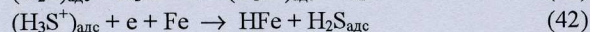
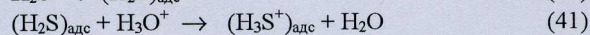
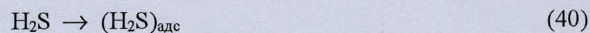


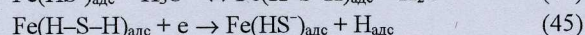
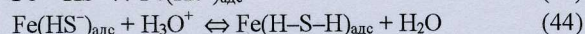
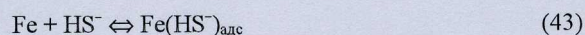
схема же [44] – адсорбированного атомарного водорода:



Авторы [42] постулируют образование при разряде H_3O^+ ионов сульфония H_3S^+ , которые на железе разряжаются легче ионов гидроксония:



Механизм участия сероводорода в катодной реакции, по [45], имеет вид:

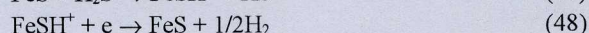
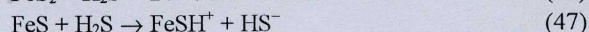
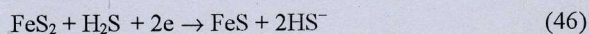


Последняя стадия лимитирует общую скорость коррозионного процесса. Сероводород является лишь катализатором, ускоряющим разряд ионов H^+ . Восстановленные атомы водорода частично рекомбинируют, другие диффундируют в металл, вызывая водородную хрупкость.

Коррозия железа и стали в сульфидных водных растворах в значительной степени лимитируется образованием малорастворимых сульфидов железа [46, 47]. Электронографическими методами установлено [48, 49], что структура сульфидов зависит от содержания сероводорода в среде. При концентрации H_2S менее 2,0 мг/л образуется главным образом троилит FeS и пирит или марказит FeS_2 с размерами кристаллов до 20 нм. При концентрации более 20 мг/л преобладает канзит, а размеры кристаллов увеличиваются до 75 нм. Взаимопереход сульфидов, как показано в [50], зависит от гидродинамики среды. При этом катодная реакция протекает преимущественно на сульфидах, обогащенных серой, анодная – на открытой части металла [51]. Считалось [52, 53], что наибольшим защитным действием обладают маккинавит, как фаза с меньшим содержанием серы и более плотная, и пирит, кристаллическая решетка которого имеет относительно небольшое количество дефектов; в то же время последний способствует локализации коррозии. По данным, полученным впоследствии методом ЯМР [54, 55], установлено, что основным фактором, тормозящим растворение металла, является монослой аморфного сульфида железа, а появление маккинавита – следующая стадия процесса, и это соединение не обладает высокими защитными свойствами.

С уменьшением pH растворимость сульфидов возрастает, и в кислых растворах сульфидные пленки не образуются, хотя и в этом случае H_2S стимулирует коррозию [42, 56]. Авторами [57] доказана возможность протекания в кислой среде коррозии по химическому механизму с участием сероводорода.

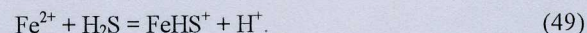
Электрохимическое поведение электродов из сульфидов железа изучено в [58, 59]. Отмечено более низкое перенапряжение восстановления водорода по сравнению с железом, которое объясняется каталитическим действием FeS_2 и продуктов твердофазного восстановления:



Согласно [46], сульфиды железа обладают полупроводниковыми свойствами и, поглощая электроны, не препятствуют встречной диффузии ионов железа и протонов через кристаллическую решетку. Такие свойства сульфидов объясняют и их специфическую способность снижать перенапряжение выделения водорода на покрытой осадком сульфидов металлической поверхности.

Сера склонна образовывать связи $-\text{S}-\text{S}-$, и многие ее соединения диспропорционируют. Поэтому в системе «сульфиды железа – вода – сероводород» на поверхности электрода одновременно существуют поверхностные соединения, содержащие $-\text{S}-\text{S}-$ и $-\text{S}-$. Это свидетельствует о том, что H_2S и HS^- непосредственно взаимодействуют с сульфидами железа [58].

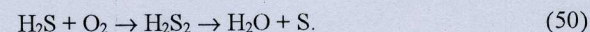
Отличительной чертой сероводородной коррозии является питтингобразование. Локальная коррозия (ЛК) – наиболее опасный вид поражения стальных трубопроводов [60, 61]. Под слоем сульфида железа на поверхности железа или стали образуются глубокие язвы и питтинги, в том числе и при pH выше pH образования Fe_xS_y [62]. В [63, 64] постулировано подкисление раствора в очагах локальной коррозии на углеродистых сталях по реакции:



Это исключает осаждение FeS и способствует поддержанию высокой скорости ионизации металлической подложки.

В [40] установлено, что решающую роль в локализации коррозионного процесса на поверхности углеродистой стали играет формирование пористого слоя FeS , ограничивающего объем электролита в очаге ЛК и определяющего достижение градиентов концентраций компонентов раствора между язвами и внешним раствором. Впервые показано, что при развитии ЛК в рассматриваемых условиях происходит зачелачивание раствора внутри очагов ЛК.

Большую опасность при сероводородной коррозии представляет растворенный в воде кислород. Образующиеся в его присутствии пленки продуктов окисления дополнительно разрыхляют пленки сульфидов [65–67]. Кроме того, возможно протекание реакции [68, 69]:



Промежуточный продукт этой реакции H_2S_2 может быть дополнительным деполаризатором, по эффективности сравнимым с кислородом. Образующаяся сера при анодных потенциалах способна полимеризоваться и экранировать электрод [58].

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Использование ингибиторов для защиты от коррозии имеет ряд преимуществ – отличается простотой, не

требует изменения существующих технологических процессов, позволяет заменить дефицитные, дорогостоящие стали обычными углеродистыми сталями [70]. В отечественной практике ингибиторы коррозии не столь широко используются для защиты оборудования, несмотря на коррозионную агрессивность технологических сред большинства процессов. Это обычно связывается с отсутствием соответствующих ингибиторов отечественного производства, что обуславливает наступление на российский рынок зарубежных фирм. Однако даже в нынешней ситуации значительная часть потребности нефтепереработки и нефтехимии в ингибиторах может быть удовлетворена на базе более широкого и интенсивного использования продуктов и полупродуктов существующих химических производств [71].

К ингибиторам коррозии в водных средах предъявляется ряд требований: они должны быть эффективны и в отношении локальной коррозии, предотвращать наводороживание, быть устойчивыми при высоких температурах, обладать низкой токсичностью, не загрязнять целевую продукцию [71], иметь как можно более высокую растворимость в воде и низкую – в углеводородах [72].

Тесная взаимосвязь адсорбции и ингибирующего действия ПАВ была отмечена во многих работах [6, 73]. Замедление коррозионного процесса связано с блокировкой поверхности металла ингибиторами. В работах А.Н. Фрумкина и его школы [32, 74] замедление коррозии связывают с повышением перенапряжения электродных реакций в результате увеличения положительного скачка ψ_1 -потенциала и замедления анодных процессов [1]. Определенную роль играют процессы поверхностного химического взаимодействия добавок с металлами. Л.И. Антропов [75] предложил для величины коэффициента торможения $\gamma = i^0/i'$ (где i^0 и i' – плотности тока в неингибированном и ингибированном растворах соответственно) уравнение:

$$\lg \gamma = \lg [1/(1 - \theta)] + K_1 \Delta \psi_1 \quad (51)$$

В частных случаях, по [76], в кислых хлоридных растворах органические амины проявляют защитные свойства, в основном влияя на катодную реакцию выделения водорода на стадии разряда. Скорость разряда ионов H^+ определяется не только потенциалом электрода, но и его падением в диффузной части ДЭС.

$$\begin{aligned} \varphi &= a'_k - (1 - \alpha)\varphi_1/\alpha + RT/\alpha F \ln[H_3O^+] - RT/\alpha F \ln i_k \quad (52) \\ \eta_k &= a_k + (1 + \alpha)\varphi_1/\alpha - (1 - \alpha)\alpha \cdot RT/F \ln[H_3O^+] + \\ &+ RT/\alpha F \ln i_k \quad [76]. \quad (53) \end{aligned}$$

В [77–81] рассмотрена кинетика парциальных электродных реакций в присутствии ингибиторов кислотной коррозии, в частности, влияние степени заполнения электрода ПАВ на кинетику восстановления ионов гидроксония. В присутствии ингибиторов, как правило, не только снижается скорость катодного и анодного процессов, но и изменяются их кинетические параметры b_a, b_k, n_a, n_k . Ранее это объяснялось результатом изменения механизма частных электродных реакций [76, 82], хотя это не всегда так. Катионоактивные ин-

гибиторы приближают кинетические параметры катодного процесса к получаемым в теории замедленного разряда, а анионоактивные – к теории рекомбинации. В [77–79] предложена модель, которая объясняет экспериментально наблюдаемое изменение кинетических параметров катодных и анодных реакций в присутствии ингибиторов не изменением их механизма под действием ингибиторов, а зависимостью степени заполнения поверхности металла молекулами ПАВ от pH среды и потенциала электрода.

Наиболее часто для описания адсорбции на твердых электродах используются следующие изотермы [74]:

$$\text{Ленгмюра} \quad BC = \theta/(1 - \theta) \quad (54)$$

$$\text{Фрумкина} \quad BC = \theta/(1 - \theta) \exp(-2a\theta) \quad (55)$$

$$\text{Темкина} \quad \theta = A + B \ln C \quad (0,2 < \theta < 0,8) \quad (56)$$

$$\text{Фрейндлиха} \quad \theta = BC^{1/n} \quad (0,2 < \theta < 0,8), \quad (57)$$

где A, B, n, a – константы, C – объемная концентрация адсорбата.

В [74] приведены изотермы адсорбции Фольмера, Амага, Хилла-де-Бура, Парсонса типа

$$BC = \theta/(1 - \theta) \cdot f(\theta). \quad (58)$$

В адсорбционных моделях металл представляется как «желе». Поверхность же твердого металла в общем случае неэквипотенциальна, неэквиварядна и имеет адсорбционные центры разного энергетического уровня. Все это необходимо учитывать.

Решая уравнение $Z = 1 - i_{\text{инт}}/i = \theta$ (блокировочный эффект) и $\lg \gamma = 0,43k\theta$ (энергетическое торможение) совместно с уравнениями адсорбции Темкина и Ленгмюра, авторы [83, 84] получили:

– для экранирующего действия добавки и равномерно-неоднородной поверхности

$$Z = a + 2,3/f \cdot \lg C; \quad (59)$$

– для энергетического действия добавки и равномерно-неоднородной поверхности

$$\lg \gamma = 0,43ak + (k/f) \cdot \lg C; \quad (60)$$

– для энергетического действия ингибитора и однородной поверхности

$$1/\lg \gamma = 1/k + 1/kbC; \quad (61)$$

– для экранирующего действия ингибитора и однородной поверхности

$$1/Z = 1/bc + 1. \quad (62)$$

Адсорбция поверхностно-активных анионов сдвигает потенциал нулевого заряда в положительную сторону. Подобное смещение делает приведенный (по Л.И. Антропову) заряд поверхности металла более отрицательным и облегчает адсорбцию положительно заряженных органических катионов (эффект синергизма) [85–88]. Следовательно, для создания эффективных смешанных ингибиторов коррозии одним из

компонентов смеси должен быть поверхностно-активный анион, вторым – органический катион либо поверхностно-активное вещество молекулярного типа, имеющее в своем составе атомы азота или серы, способные давать связи со свободными d -уровнями железа за счет неподеленных пар электронов. В [6] синергизм объясняется с учетом адсорбционных явлений. При адсорбции катионов и анионов между ними возникают силы электростатического притяжения, которые уплотняют образующуюся пленку.

Эффективность органических ингибиторов тесно связана с их химическим строением, в частности, с электронной плотностью на реакционных центрах [89]. Этот вопрос начал изучаться В.П. Григорьевым с сотрудниками на примере производных анилина еще в 1968 г. Их работы сравнительно подробно рассмотрены нами в [90]. Уже [91] было показано, что такой подход плодотворен и для более сложных случаев – локальной депассивации металлов и сплавов. Часто защитное действие соединений единой реакционной серии (РС) линейно увеличивается с ростом электронно-донорных свойств заместителя. Однако во многих случаях наблюдается V-образная зависимость, что объясняется сменой лимитирующей стадии процесса или природы адсорбционной связи ингибитора с металлом [92].

В [93] найден общий вид полилинейного уравнения, связывающего защитное действие ПАВ с параметрами, характеризующими влияние полярных свойств заместителей R , природы металла и растворителя. В [94] развит подход, позволяющий с использованием ψ -фактора (параметра, определяющего для данного вещества отклонение от наиболее простого межмолекулярного взаимодействия) разграничить физическую и специфическую адсорбцию органических веществ на поверхности металла. Прочность адсорбционной связи «металл – ингибитор» возрастает, а защитное действие ингибитора увеличивается, если в его молекуле имеется несколько функциональных групп – центров адсорбции [76, 95, 96], что показано [97] на примере ингибиторов РС фенилазо(1,3-диметилбензимидазоллин-2-ил)дицианометин (ФЦМБ).

В последние годы внимание исследователей привлекает синергизм одноименно заряженных ингибиторов адсорбционного типа [98], который в ряде работ объясняют, привлекая теорию ЖМКО. Для разработки синергетических композиций плодотворен подход, основанный на ЛСЭ (линейности свободных энергий). В [99] изучены РС на основе о-оксиазометина, производных азометина, бензимидазола, имидазобензимидазола, пиримидобензимидазола. Установлено, что взаимовлияние в бинарных смесях для данной РС зависит от типа природы заместителей ($\sigma < 0$, $\sigma < 0$ либо $\sigma > 0$, $\sigma < 0$) и в обоих случаях возрастает с увеличением нуклеофильности системы. Однако их температурная зависимость различна, что объясняют доминирующим влиянием различных видов адсорбционной связи молекул ингибиторов с поверхностью железа.

Авторами [100, 101] получено уравнение, описывающее торможение процесса n -компонентной смесью веществ одной РС при условии равенства суммарной концентрации их компонентов:

$$\lg K_n = a_0 + \rho_0 \sum_{k=1}^n N_k \sigma_{R,k} \quad (63)$$

Если размер заместителя много меньше размеров молекулы, то эффект такого R определяется его полярной константой σ_R [92, 102]. Если же размеры R значительны, то изменяется экранирующая способность адсорбирующейся молекулы, что требует введения новых констант $\sigma_{R,Q}$. Соответственно [102] предложено новое понятие – «условная коррозионная характеристика заместителя» $K\sigma_R$ и показано, что она зависит от состава раствора, природы металла и других внешних условий. Для смесей производных бензимидазола проведено разделение коэффициента торможения на блокирующую, дезактивирующую и двойнослойную составляющие. Показана [103] применимость ЛСЭ к исследованию смесей алифатических соединений, для корреляции использовали σ^* -константы Тафта [104]. Установлено, что коэффициент взаимодействия компонентов смеси в ингибировании коррозии снижается в ростом числа компонентов и полярности заместителей. Отмечена экстремальная зависимость ингибиторного эффекта от температуры раствора. Перспективным направлением является использование в качестве ингибитора гидрофильных мономеров, которые при адсорбции на поверхности металла способны полимеризоваться и подвергаться другим видам химических превращений [105, 106]. В [107] показано, что молекулы производных аминотириола и винилпиридина могут координироваться на поверхности металла не только через аминогруппы, но и посредством π -электронного взаимодействия по двойной связи, что увеличивает их эффективность и согласуется с эффектами, рассмотренными в [108, 109]. Показано, что эффективность ингибирования хорошо коррелирует и с полярностью двойной связи в схеме Алфея – Прайса, и с pK_a амина, в т. ч. в двухпараметровой корреляции:

$$\lg \gamma = -0,0025pK_a - 0,097e + 0,0863. \quad (64)$$

Причем доминирует вклад винильной группы, что свидетельствует о торможении коррозии преимущественно за счет физической адсорбции катионов ингибитора. С повышением температуры и времени в хлоридных растворах растет тормозящее действие ингибиторов ацетиленового ряда, что связывается [110, 111] с формированием на металле пленки полимера. Причиной снижения защитного действия в серной кислоте является легко протекающее катодное гидрирование и десорбция его продуктов [111, 112]. Получило развитие направление ингибиторной защиты, связанное с использованием хелаторреагентов и их комплексов. Такие ингибиторы, способные замедлять обе электродные реакции, весьма эффективны, например, при защите стали в морской воде, причем в очень низких концентрациях [92].

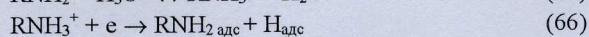
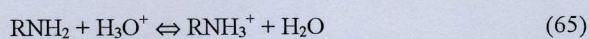
Для кислых сред используются производные бензотиазола [113], бенз-имидазола [114], диамины NH_2-R-NH_2 , где R – дивинил, изопрен, гексен-1 [115], гидразиды карбоновых кислот $RCONHNH_2$ [116], АНПО (алкиламины с $R = C_{15}H_{31}-C_{18}H_{37}$) [117]. Для модельных

пластовых вод хлоридного типа – ингибиторы ИКБ-2-20, Нефтехим-1, Олазол-1, ФОМ-9-12 [118].

Зарубежные фирмы предлагают смеси первичных высших аминов C₁₇-C₂₀, Na-соли пропиленамин и олеиновой и нафтеновой кислот (ингибиторы Корексит-7755 и Корексит-7798, США), нейтрализующий амин Dodigor 1830 в комплексе с пленкообразователем Dodigen 481 (Германия), Сепакорр 5120, Сепакорр ES-3201 (основа ингибиторов – азотсодержащие продукты конденсации) (Германия). Общий принцип действия этих реагентов – адсорбция молекул гидрофильным концом и образование защитной пленки на поверхности металла [119, 120]. Используются сильные основания, выступающие одновременно в качестве нейтрализаторов и пленкообразователей – третичные алкилзамещенные первичные амины [121], аминоспирты и их соли (летучие ингибиторы коррозии) [122], четвертичные пиридиниевые соли, образующие при диссоциации большой органический катион и неорганический анион. Механизм защитного действия в этом случае связывают с их соадсорбцией на поверхности металла [123]. Предлагаются ингибиторные композиции: имидазолин, 2-гидроксикарбоновая кислота и гликоль [124], смесь *N*-метил-β-окси-этиламина и *n*-метилди(β-окси-этил)амина [125].

ИНГИБИРОВАНИЕ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ

Многие добавки катионного типа, в частности, амины, являются малоэффективными ингибиторами коррозии в чистой кислоте. Однако в присутствии сероводорода их защитное действие возрастает (синергетический эффект). В [126] предложен следующий механизм усиления ингибирования в присутствии H₂S или ионов сульфида:



Реакция (65) протекает в объеме раствора, (66) предполагает конкуренцию между адсорбированными молекулами амина и поверхностью металла за присоединение водорода. Благодаря высокой энергии связи Fe–H, протону энергетически выгоднее перейти от иона аммония к поверхности металла. Нейтральная молекула амина остается в виде адсорбционного комплекса, связывается с металлом за счет неподеленной пары электронов и больше не подвергается протонизации. Адсорбция сульфид- или гидросульфид-ионов (FeHS_{адс}), через которые идет растворение металла, уменьшает энергию связи Fe–H и облегчает адсорбцию ионов RNH₃⁺.

По [76, 127], синергетический эффект обусловлен тем, что адсорбированные на железе анионы HS[–] выполняют роль анионных мостиков, облегчая адсорбцию ингибитора катионного типа. Органические молекулы ингибитора могут образовывать с сероводородом нерастворимые соединения, которые высаживаются на поверхности металла, образуя фазовый барьер [42]. В результате взаимодействия промежуточного комплекса Fe(HS[–]) с органическим катализатором R⁺ на поверхно-

сти металла возникает относительно прочное поверхностное соединение Fe(H–S–R), которое, с одной стороны, не способно служить поставщиком протонов для катодного процесса, а с другой – затрудняет анодную реакцию ионизации металла. Адсорбция катионов ингибитора смещает ψ₁-потенциал в положительную сторону и повышает η_н, что также способствует замедлению разряда H⁺ [38].

Эффектом синергизма, как было отмечено выше, могут обладать и смеси ингибиторов. Для сероводородсодержащих сред этот вопрос рассматривался в [76, 128]. Интересным является факт внутримолекулярного синергизма, отмеченный в [129, 130]. В состав молекулы ингибитора могут входить различные структуры, одни из которых влияют на ψ₁-потенциал, другие содержат неподеленные электронные пары, определяющие возможность хемосорбции, третьи способствуют образованию на поверхности металла полимерной пленки и т. д., причем общий защитный эффект больше, чем простая сумма каждого из этих вкладов.

Выше была рассмотрена роль сульфидов железа в протекании коррозионного процесса. Методами фотоэлектронной и масс-спектроскопии [131, 132] установлено, что пленка, формирующаяся на железе в кислом сероводородсодержащем растворе в присутствии аммонитрила, октадециламина и других ингибиторов, состоит из подложки мелкокристаллического маккинавита и слоя толщиной около 300 Å, содержащего ингибитор в виде металлоорганических комплексов. В их состав входят катионы Fe²⁺, анионы HS[–] и OH[–], а также молекулы ингибитора. По представлениям [133], адсорбция амина на маккинавите приводит к протонированию первого и аморфизации последнего, сохраняя его защитные свойства. В условиях коррозии FeS образуется в мелкодисперсном состоянии и может обладать большой адсорбционной емкостью. Ингибиторы (ПАВ) должны хорошо адсорбироваться на FeS и тормозить как рост кристаллов, так и их растворение при закислении среды [134, 135]. Ингибирование общей сероводородной коррозии наиболее успешно осуществляется аминами различного состава [136, 137], причем, по мнению [138, 139], в кислых средах защита идет по энергетическому, а в нейтральных – по блокировочному механизмам.

В качестве ингибиторов сероводородной коррозии исследованы ДООПН (диоктиламинопропиленитрил) [140], производные полимерных оксиэтилированных солей замещенного аммония [94], ингибиторы типа ПКУ (продукты конденсации уротропина) [141, 142], имидазолиновые основания на основе низкомолекулярного полиэтилена [143], производные бензимидазола (2-геп-тилбензимидазол) [144], РГУ [145], Север-1, ПКБ (соль четвертичного аммония), Т-13А (полиэтиленполиамин), ТА-2 (смесь кротонового альдегида с бензиламином) [146], Минкор-3 [147], технологические смеси высших алифатических оксиэтилированных аминов, высших аминов, алкилпропилендиаминов, диметилалкилгидразина [148–150], эмульгин [151], РГУ-А [97, 152].

Разработан ряд водорастворимых ингибиторов сероводородной коррозии для защиты черных металлов на основе полимерной соли четвертичного аммония, полиэтиленполиамин Т-13А и смеси кротонового аль-

дегида с бензиламином ТА-2 [153, 154]. Предложен [72] пакет реагентов – ингибитор коррозии Геркулес 30617 (смесь производных имидазолина в ароматическом растворителе), нейтрализатор Геркулес 54505 (раствор органических аминов в органическом растворителе или воде), деэмульгатор Геркулес 1017 (раствор смеси оксиалкилированных фенолформальдегидных смол и сополимеров окиси этилена и пропилена в ароматическом растворителе). Композиция эффективна в присутствии H_2S в интервале pH 5,5–6,5. Для условий добычи и транспорта нефти [155] разработаны комплексные пленкообразующие комбинированные ингибиторы коррозии на основе продуктов автоконденсации циклогексанона, дегидрирования циклогексанола. Они эффективны в отношении общей и локальной коррозии в сероводородсодержащих средах в широком диапазоне pH.

Водорастворимые органические соединения представляют меньшую опасность для окружающей среды, т. к. менее склонны к аккумуляции в живых организмах [156]. Разработанные [157, 158] летучие ингибиторы коррозии класса азометинов (оснований Шиффа) защищают сталь в условиях сероводородной коррозии и в водной, и в паровой фазе. Их эффективность линейно возрастает с усилением электронодонорных свойств заместителей в бензольном ядре, характеризующихся σ^H -константами Вепстера. Наиболее эффективны ИФХАН-64, композиции на основе ИФХАН-61 [159]. Важной особенностью азометинов является длительное сохранение ими защиты стали при прекращении ввода ингибитора в сероводородсодержащую среду как в паровой, так и в водной фазах [160]. В [161, 162] изучено ингибирование локальной коррозии стали в сероводородсодержащих растворах. Предложено использование ингибиторов катамин АБ [163], Нефтехим-1 [164], ПКУ-6 [165]. Отмечается, что ингибирование углеродистой стали от локальной коррозии в пластовых и сточных водах, содержащих H_2S , возможно лишь при достижении защитной концентрации ингибитора [64, 76] и на стадии зарождения ее очагов. В [40] предлагается оригинальный метод предупреждения локальной сероводородной коррозии путем закисления до pH = 3 сточных вод, закачиваемых в нефтяной пласт. Это мало влияет на уровень коррозии стали с применением ингибиторов, в то же время улучшает растворимость азотсодержащих ингибиторов и позволяет использовать более широкий ассортимент добавок. Несмотря на кажущийся широкий ассортимент замедлителей коррозии, необходима разработка новых эффективных ингибиторов на основе исследования механизма их защитного действия, прежде всего оказывающих комплексный эффект (торможение общей коррозии, предупреждение локальных поражений и наводороживания металла).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
2. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. М.: Наука, 1987. 247 с.
3. Фрумкин А.Н. Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
5. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1973. 264 с.
6. Антропов Л.И., Позребова И.С. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 2. С. 27-114.
7. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Ижевск, 1980. 128 с.
8. Bocris J.O.M., McBreen J., Nanis L. // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 10. P. 1025.
9. Lorenz W.I., Jamaoka H., Fisher H. // Bunsenn. Ges. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 9-10. S. 932.
10. Kelly E.J. // Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 2. P. 124.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Кинетика и механизм электродных реакций в процессах коррозии металлов / Тамбов: Изд-во ТГУ, 1999. 123 с.
12. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Поздняков А.П. Ингибиторы коррозии металлов: Уч. пос. для студентов вузов. Тамбов: Изд-во ТГУ, 2001. 190 с.
13. Антропов Л.И., Савгина Ю.А. // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 6. С. 685-691.
14. Bocris J.O.M., Koch D.F.A. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 11. P. 1941-1948.
15. Hurlen T. // Acta chem. scand. 1960. V. 14. № 7. P. 1533-1554.
16. Иофа З.А., Кам Фан Лонг // Защита металлов. 1972. Т. 8. № 3. С. 298-301.
17. Тамм Ю.К., Варес П.М. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 9.
18. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 2. С. 249-255.
19. Ковба Л.Д., Багоцкая И.А. // Журнал физической химии. 1964. Т. 38. № 1. С. 217-219.
20. Kristalik L.I. // Adv. Electrochem and electrochem. Engng / Ed. Delahay P. N. Y.: Intersci. Publ., 1970. V. 7. P. 283-340.
21. Алумаа А., Кооритс А., Паст В. // Ученые записки Тартуского ун-та. 1968. Вып. 219. С. 56-62.
22. Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C. // Electrochimica Acta 44 (1998). P. 841-851.
23. Enoo M. // Ed. B.E. Conway, J.O.M. Bocris, E. Yeager, S.U. Khan, R.E. White. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. V. 7. N. Y.: Plenum Press, 1983. P. 269.
24. Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C. // J. Electroanal. Chem. 1995. № 388. P. 215.
25. Krstajic N., Popovic M., Grgur B., Vojnovic M., Sepa D. // J. Electroanal. Chem. 2001. № 512. P. 16-26.
26. Коркашевили Т.Ш., Ционский В.М., Кристаллик Л.И. Исследование выделения водорода на саморастворяющихся металлах методом изотопного кинетического эффекта. Рук. деп. в ВИНТИ. М., 1979. № 3957-79.
27. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 12. С. 1779-1786.
28. Акимов А.Г., Розенфельд И.Л., Астафьев М.Г. // Защита металлов. 1976. Т. 12. № 2. С. 167-169.
29. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 1. С. 39-44.
30. Подобаев А.Н., Лазоренко-Маневич Р.М. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 8. С. 953-958.
31. Кристаллик Л.И. // Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981. С. 198-282.
32. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 400 с.
33. Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д., Брюске Я.Э., Вигдорович М.В. Влияние добавок сероводорода и сульфидов щелочных металлов на pH и равновесные концентрации сероводородсодержащих частиц в нейтральных и подкисленных водных растворах. М., ВИНТИ, 1991. 14 с.
34. Лебедев А.Н., Поляк Э.А. // Защита металлов. 1976. Т. 12. № 1. С. 41-44.
35. Dvoracek L.M. Pitting corrosion of steel in H_2S solutions // Corrosion. 1976. V. 32. № 2. P. 64-68.
36. Makrides A., Hakerman N. // Ind. Eng. Chem. 1955. V. 47. № 9. P. 1773-1781.
37. Иофа З.А. // Защита металлов. 1970. Т. 6. № 5. С. 491.
38. Иофа З.А. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 3. С. 275-280.
39. Tewari P.H., Campbell A.B. // Canadian Journal of Chemistry. 1979. V. 57. P. 188-196.
40. Баринев О.Г. Механизм локализации коррозии на железе в растворах, содержащих сероводород: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2002. 21 с.
41. Houyi Ma, Xiaoliang Cheng, Shenhao Chen etc. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1998. № 451. P. 11-17.
42. Антропов Л.И., Панасенко В.Ф. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1975. Т. 4. С. 46-112.
43. Bolmer P. Polarisation of iron in H_2S NaHS buffers // Corrosion. 1965. V. 21. № 3. P. 69.

44. *Kaeshe H.* // Werkstoffe und Korrosion. 1970. Bd. 21. № 3. S. 185-195.
45. *Розенфельд И.Л., Фролова Л.В., Миненко Е.М.* // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 2. С. 169-173.
46. *Герцов Э.* Коррозия стали в сероводородной среде. Коррозия металлов. М.: Металл, 1964. С. 31-34.
47. *Класс Х.* Проблемы коррозии трубопроводов на нефтепромыслах под действием рассола, содержащего сульфид железа. М.: Химия, 1964. № 10.
48. *Greco E., Wright W.* Corrosion of Iron an $H_2S - CO_2 - H_2O$ Sistem // Corrosion. 1962. V. 18. № 5. P. 93.
49. *Sardisco J., Wright W., Greco E.* Corrosion film Protection on Pure Iron // Corrosion. 1963. V. 19. № 10. P. 354.
50. *Wijord A.G., Rummery T.E., Doem E.F., Owen D.G.* // Corrosion science. 1980. V. 20. № 5. P. 651-671.
51. *Гетманский М.Д., Рожественский Ю.Г., Худякова Л.П., Низамов К.Р.* Локальная коррозия нефтегазопромыслового оборудования в сероводородсодержащих минерализованных средах // РНТС ВНИИОЭНГ «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности». 1981. № 11. С. 2.
52. *Шалыгин С.П.* Разработка и исследование ингибиторов коррозии в кислых средах и нейтральных сероводородсодержащих солевых растворах: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1985.
53. *Козлов А.Н.* Электрохимические процессы на железе и его сульфидах в условиях коррозии в сероводородсодержащих растворах и действие ингибиторов коррозии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1995. 24 с.
54. *Розенфельд И.Л.* Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). М.: Металлургия, 1969. 448 с.
55. *Панов М.К.* Спектроскопия слоев, формирующихся на стали в сероводородсодержащих ингибируемых средах, и их роль в коррозионном процессе: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1993. 173 с.
56. *Иофа З.А., Кузнецов В.А.* // Журнал физической химии. 1947. Т. 21. № 2. С. 201.
57. *Подобаев Н.И., Шалыгин С.П.* // Теория и практика ингибирования коррозии металлов. Ижевск: Удмуртский гос. ун-т. 1982. С. 59.
58. *Подобаев Н.И., Козлов А.Н.* // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 6. С. 902-908.
59. *Подобаев Н.И., Козлов А.Н.* // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 4. С. 648-653.
60. *Фрейман Л.И.* Стабильность и кинетика развития питтингов. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1985. Т. 11. С. 3-71.
61. *Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А.* Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
62. *Подобаев Н.И., Козлов А.Н.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 111-115.
63. *Подобаев Н.И., Козлов А.Н.* // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 336-340.
64. *Подобаев Н.И., Атанасян Т.К., Гетманский М.Д., Козлов А.Н.* // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 4. С. 683-686.
65. *Егоров В.В., Батраков В.В.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1293-1297.
66. *Егоров В.В., Батраков В.В.* // II Международный конгресс «Защита-95»: Тез. докл. М., 1995. С. 118.
67. *Егоров В.В., Кузнецов А.В., Батраков В.В.* // Ингибиторы коррозии металлов: Межвуз. сб. науч. тр. Москва – Тамбов. 1993. С. 102-106.
68. *Лубенский А.П., Королев Г.И.* О коррозии и электрохимическом поведении углеродистой стали в некоторых аэрируемых растворах // ВНИИГаз ПО «ОренбургГазДобыча» ВНИИГазпром «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности». 1978. № 6. С. 3.
69. *Яшина Г.М., Бобов С.С., Смоленская Е.А.* // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1980. № 8. С. 3.
70. *Иванов Е.С., Иванов С.С.* Ингибиторы коррозии металлов. М.: Знание. Серия «Химия», 1980. № 6. 64 с.
71. *Моисеева Л.С., Тур Ю.Ю., Рашевская Н.С.* // Практика противокоррозионной защиты. 2002. № 1 (23). С. 30-41.
72. Рекламный проспект ООО НИФ «Инженер-сервис ВНИИ НП». М., 2000. 11 с.
73. *Григорьев В.Г., Экилик В.В.* Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов-н/Д.: Ростов. ун-т, 1978. 164 с.
74. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В.* Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. 333 с.
75. *Антропов Л.И.* // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 387-399.
76. *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии металлов. М.: Химия, 1977. 352 с.
77. *Плетнев М.А., Протасевич О.А.* // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 5. С. 719-722.
78. *Плетнев М.А., Протасевич О.А., Унятович А.С.* // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 3. С. 280-284.
79. *Плетнев М.А., Унятович А.С., Решетников С.М.* // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 1. С. 98-100.
80. *Афанасьев Б.Н.* // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 6. С. 1011-1018.
81. *Афанасьев Б.И., Кузовлева К.Т., Черепкова И.А.* // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 6. С. 957-963.
82. *Решетников С.М.* // ЖПХ. 1981. Т. 54. № 3. С. 590.
83. *Решетников С.М.* // Защита металлов. 1978. № 5. С. 597-599.
84. *Решетников С.М., Плетнев М.А.* // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 4. С. 469-471.
85. *Лосев В.В.* // ДАН СССР. 1953. Т. 88. № 3. С. 499.
86. *Иофа З.А., Батраков В.В., Хон-Нгюк-Ба* // Защита металлов. 1965. Т. 1. С. 55.
87. *Федоров Ю.В., Морозова М.В.* // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 5. С. 758-763.
88. *Левичев А.И., Кардаш Н.В.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 971-976.
89. *Appand R.R., Hurd R.M., Hakerman N.J.* // Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 2. P. 138; 1965. V. 112. № 2. P. 144.
90. *Синютина С.Е., Видгорович В.И.* // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. VII Державинские чтения: Мат-лы науч. конф. преподавателей и аспирантов. Тамбов, 2002. Т. 7. Вып. 1. С. 129-140.
91. *Кузнецов Ю.И., Розенфельд И.Л., Дуброва М.И.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 6. С. 1481.
92. *Kuznetsov Yu.I.* Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. N. Y.; L: Plenum Press, 1996. P. 280.
93. *Экилик В.В., Февралева В.А., Григорьев В.П.* // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 1. С. 57-63.
94. *Куртин В.П., Нечаев В.А.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 5. С. 782-788.
95. *Розенфельд И.Л., Персианцева В.П.* Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1986. 277 с.
96. *Робинсон Д.С.* Ингибиторы коррозии. М.: Металлургия, 1983. 272 с.
97. *Скворцов Е.А.* Разработка и исследование комбинированных ингибиторов кислотной коррозии и наводороживания сталей на основе отходов производства полиамидов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ростов-н/Д., 2001. 22 с.
98. *Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Андреева Н.П.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 5.
99. *Нассар А.Ф.* Снижение токов кислотной коррозии железа и анодной пассивации стали 1X18H9T в присутствии смесей органических соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ростов-н/Д., 2001. 21 с.
100. *Григорьев В.П., Шпанько С.П., Нассар А.Ф., Дымникова О.В.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1306-1312.
101. *Григорьев В.П., Шпанько С.П., Нассар А.Ф.* // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 5. С. 525.
102. *Григорьев В.П., Гершанова И.М., Кравченко В.М., Анисимова В.А.* // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 3. С. 229-235.
103. *Григорьев В.П., Скворцов Е.А., Руонев М.И.* // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 3. С. 285-288.
104. *Жданов Ю.А., Минкин В.И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-н/Д.: Изд-во Ростов. ун-та, 1966. 470 с.
105. *Rutilova I.N.* // Proc. 2th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Ferrara (Italy). 1966. V. 2. P. 139.
106. *Frignani A., Monticelli C., Trabaneli G.* // Proc. 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Ferrara (Italy). 2000. V. 2. P. 749.
107. *Доня А.П., Пактер М.К., Шалимова М.А., Ламбин В.Н.* // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 3. С. 250-253.
108. *Курбанов Ф.К., Исхакова А.К.* // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 5. С. 764.
109. *Доня А.П., Пактер М.К., Шалимова М.А., Богатищева Т.В.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 5. С. 533.
110. *Балезин С.А., Подобаев Н.И., Воскресенский А.Г., Васильев В.В.* // Сб. тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. М., 1968. Т. 2. С. 7.
111. *Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 588-592.
112. *Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 2. С. 170.
113. *Маковей Г.Л., Ушаков В.Г., Королева В.Р. и др.* // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 1. С. 142-47.
114. *Голосова О.П., Мазалевская Л.А., Шейнкман А.К.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 3. С. 494-495.
115. *Агаев Н.М., Асланов Т.А., Мустафаев Р.И. и др.* // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 6. С. 992-996.
116. *Аитов Р.Г., Шейн А.Б., Леснов А.Е., Радушев А.В.* // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 5. С. 548-549.
117. *Пономаренко В.П., Федоров Ю.В.* // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 1. С. 67-71.
118. *Редько В.П., Иванов Е.С., Фролов В.И., Чирков Ю.А.* // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 5. С. 828-831.
119. Каталог химических реагентов. Фирма «PETROLITE». США. 1995. 32 с.
120. Ингибиторы коррозии БАСФ. Техническая информация. Испытания и выбор продуктов марки Sersocor. ФРГ. 1996. 22 с.

121. Примен-амины. Техническая информация Компании «Rohm and Haas». 1994. 25 с.
122. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Ибатуллин К.А. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 6. С. 58-60.
123. Долгинкин В.Н., Кутыин А.М. и др. // Коррозия и защита окружающей среды. Экспресс-инф. М.: ВНИИОЭНГ, 1984. Вып. 2. С. 13-17.
124. Sillough T.M. // Патент США № 5104578. МКИСС 23 F11/10/-№ 733482. BetzLab., Inc. Заявл. 22.07.91. Опубл. 14.04.92. НКИ 252/394.
125. Хвостов В.П., Султанова В.И. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 5. С. 849-852.
126. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П., Дамаскина Т.А. // Защита металлов. 1973. Т. 9. № 6. С. 687-690.
127. Rauscher A., Hackl L., Horvath J., Marta F. // Ann. Univ. Ferrara. 1974. Sez. 5. Suppl. 5. P. 851.
128. Ледовских В.М., Сарычева И.В. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 6. С. 895-898.
129. Ледовских В.М. // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 5. С. 798-800.
130. Ледовских В.М. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 2. С. 290-294.
131. Розенфельд И.Л., Богомолов Д.Б., Городецкий А.Е. и др. // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 2. С. 163-168.
132. Панов М.К., Гетманский М.Д., Еникеев Э.Х., Фокин М.Н. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 4. С. 555-561.
133. Панов М.К., Гетманский М.Д., Еникеев Э.Х., Фокин М.Н. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 5. С. 815-818.
134. Подобаев Н.И., Баринов О.Г. Растворение и формирование фазы сульфида железа и влияние ПАВ на этот процесс // Ингибиторы коррозии металлов. М.: МГПИ им. В.И. Ленина, 1989. С. 38-44.
135. Подобаев Н.И., Баринов О.Г. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 1. С. 102-106.
136. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы коррозии металлов в нейтральных водных растворах // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 6. С. 159.
137. Гоник А.А., Гетманский М.Д., Низамов К.Р. и др. // Нефтяное хозяйство. 1976. № 7. С. 62-64.
138. Гройсман А.Ш., Хомутов Н.Е. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 1. С. 164-166.
139. Алиева К.М., Фролова Л.В., Кыдынов М.К. // Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии металлов: Тез. докл. Всесоюз. совещания. М., 1989. С. 32.
140. Фролова Л.В., Алиева К.М. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 5. С. 824-826.
141. Подобаев Н.И., Атанасян Т.К., Ляшенко Л.Ф. и др. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 4. С. 709-712.
142. Егоров В.В., Розенберг В.Д. Влияние ингибитора коррозии ПКУ 5/6 на электрохимическое поведение железа армо в растворе сульфата натрия в присутствии сероводорода // Ингибиторы коррозии металлов. М.: МГПИ им. В.И. Ленина, 1987. С. 73.
143. Гречухина А.А., Дяров И.Н., Семенова Н.А. и др. // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 4. С. 663-665.
144. Старчак В.Г., Косухина Л.Д. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 1. С. 143-146.
145. Старчак В.Г. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 3. С. 509-512.
146. Ахметов Т.З., Муканов Д.С., Буркитбаева Б.Д. и др. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 5. С. 796-798.
147. Батраков В.В., Богонатова Т.Н., Егоров В.В. и др. // Ингибиторы коррозии металлов: Межвуз. сб. науч. тр.. Москва – Тамбов, 1993. С. 96-101.
148. Синютина С.Е., Лоскутова М.В., Цыганкова Л.Е. // II Международный конгресс «Защита-95»: Тез. докл. М., 1995. С. 122.
149. Синютина С.Е., Бернацкий П.Н., Корчагина Т.А., Цыганкова Л.Е. // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1997. Т. 2. Вып. 1. С. 60-64.
150. Цыганкова Л.Е., Оше Е.К., Болдырев А.В., Синютина С.Е. // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1997. Т. 2. Вып. 1. С. 27-31.
151. Вигдорович В.И., Синютина С.Е., Чивилева Л.В. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 6. С. 607-612.
152. Гонтмакер Н.М., Григорьев В.П., Иващенко О.А. и др. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 2. С. 273.
153. Плеханов М.А., Грабиллина Л.И. и др. // Нефтехимия и нефтепереработка. 2000. № 8. С. 9.
154. Томин В.П., Корчевин Н.А., Елиин А.И. Ингибитор коррозии для защиты установок первичной переработки и промышленного нефтедобывающего оборудования Патент РФ № 2108409. 1999.
155. Моисеева Л.С., Комарницкий В.Н. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 4. С. 427-430.
156. Freiner W.W. // Proc. 9th Europ. Symp. On Corrosion Inhibitors. 2000. Ferrara (Italy). University of Ferrara. V. 1. P. 1.
157. Кузнецов Ю.И., Ваганов Р.К. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 5. С. 520-524.
158. Кузнецов Ю.И., Ваганов Р.К. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 3. С. 238-243.
159. Кузнецов Ю.И., Ваганов Р.К. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 3. С. 244-249.
160. Ваганов Р.К. Основания Шиффа как летучие ингибиторы сероводородной коррозии стали: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2001. 20 с.
161. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. М.: Недра, 1976. 192 с.
162. Кузнецов Ю.И., Кузнецова И.Г. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 3. С. 474-478.
163. Козлов А.Н. Влияние катамина АБ на анодное растворение железа армо в сульфидно-ацетатных растворах // Ингибиторы коррозии металлов: Межвуз. сб. науч. тр. М., 1989.
164. Подобаев Н.И., Атанасян Т.К., Гетманский М.Д., Худякова Л.П. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 2. С. 238-242.
165. Подобаев Н.И., Шалыгин С.П. // Нефтяная промышленность. Сер. Коррозия и защита окружающей среды. М.: ВНИИОЭНГ, 1984. № 1. С. 10-17.

Поступила в редакцию 3 сентября 2002 г.