

УДК 620.193

## ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ АМДОР ИК-7 И АМДОР ИК-10 В СРЕДАХ С СОВМЕСТНЫМ ПРИСУТСТВИЕМ CO<sub>2</sub> И H<sub>2</sub>S

© Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, К.О. Стрельникова

*Ключевые слова:* сероводород; ингибитор; пленка; импеданс; годограф; защита.

Изучена защитная эффективность ингибиторов АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 при коррозии стали Ст3 в насыщенной CO<sub>2</sub> высокоминерализованной (50 г/л NaCl) среде, содержащей 50...200 мг/л H<sub>2</sub>S. Дифференцировано влияние составляющих защитной системы  $Z_{\Sigma}$ ,  $Z_{пл}$  и  $Z_{инг}$ . С помощью метода импедансной спектроскопии изучены особенности влияния защитной системы на сопротивление переноса заряда электродных реакций и емкость двойного электрического слоя.

### ВВЕДЕНИЕ

При коррозии стали в растворах с совместным присутствием углекислого газа и сероводорода на ее поверхности во времени происходит формирование сульфидно-карбонатных пленок [1], которые при достижении ими стационарного состояния способны замедлять скорость разрушения металла. Введение ингибиторов может оказывать существенное влияние как на структуру поверхностного фазового образования, так и на скорость достижения пленкой стабильного состояния. В связи с этим целесообразнее рассматривать защитный эффект не собственно ингибитора, а учитывать суммарную защитную эффективность системы «пленка–замедлитель».

Наличие периода нестабильности поверхностной фазы создает определенные сложности для интерпретации данных весовых испытаний сравнительно небольшой продолжительности (до суток включительно), т. к. нецелесообразно учитывать скорость коррозии в начальный, хотя и достаточно продолжительный период коррозии.

В связи с изложенным кинетические закономерности коррозии и кинетики парциальных электродных реакций приходится изучать опосредованными методами, например, с использованием поляризационного сопротивления и электрохимической импедансной спектроскопии.

Целью настоящей работы явилось изучение защитной эффективности действия в составе системы «пленка–ингибитор» новых, очень перспективных ингибиторов АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 производства ЗАО «АМДОР» (г. Санкт-Петербург). Данные метода поляризационного сопротивления и электрохимического импеданса дополнены непосредственно коррозионными весовыми испытаниями.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проведены при комнатной температуре на стали Ст3 следующего химического состава

(здесь и далее всюду указан процент по массе): Fe – 96,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2 в высокоминерализованной (50 г/л NaCl) среде, насыщенной CO<sub>2</sub> и содержащей 50...200 мг/л H<sub>2</sub>S. Сероводород получали взаимодействием эквивалентных количеств Na<sub>2</sub>S и HCl непосредственно в рабочем растворе. Концентрацию H<sub>2</sub>S перед началом эксперимента контролировали йодометрическим титрованием.

Для проведения импедансных измерений использована эквивалентная схема, представленная на рис. 1. В ней  $R_s$  – сопротивление раствора,  $R_k$  и  $R_{ан}$  – сопротивление переноса заряда соответственно катодной и анодной парциальных электродных реакций,  $C_{dl}$  – двойнослойная емкость,  $C_a$  и  $R_a$  – емкость и сопротивление переноса заряда промежуточных адсорбированных частиц, образующихся в процессе анодной ионизации стали в сероводородных средах.  $Z(D)$  – диффузионный импеданс Варбурга.

Оценку параметров эквивалентной схемы проводили сразу после погружения электродов в рабочий раствор и после выдержки в нем 2, 4, 6, 8 и 24 ч в предположении, что за сутки достигается стационарное или квазистационарное состояние поверхностной полисульфидной пленки. С этой целью использован стальной электрод с площадью рабочей поверхности ~ 0,5 см<sup>2</sup>, находящийся в оправке из эпоксидной смолы

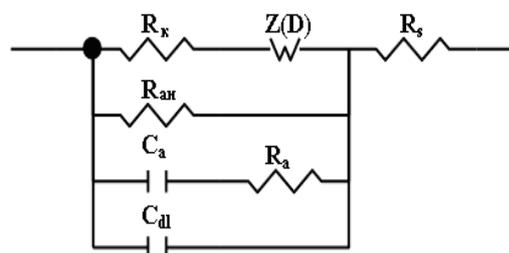


Рис. 1. Использованная эквивалентная схема при проведении измерений методом импедансной спектроскопии

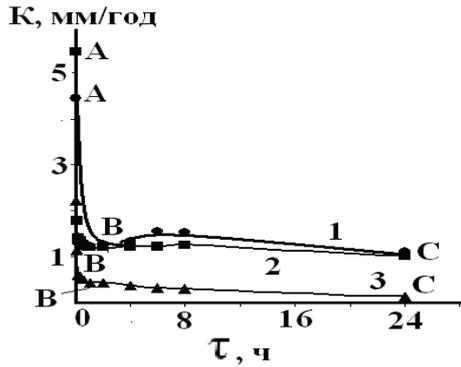


Рис. 2. Влияние концентрации ингибитора АМДОР ИК-7 и продолжительности эксперимента на скорость коррозии стали Ст3 в высокоминерализованной среде (50 г/л NaCl), насыщенной  $\text{CO}_2$  и содержащей 50 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ , по данным измерений методом поляризационного сопротивления.  $C_{\text{инг}}$ , мг/л: 1 – отсутствует, 2 – 25, 3 – 100

с отвердителем полиэтиленполиамином. Электрод сравнения – водный хлоридсеребряный, вспомогательный – гладкая платина.

Обработку результатов импедансных измерений проводили посредством пакета программного обеспечения Zview, предоставляемого изготовителем совместно с импедансметром «SI Solartron-1287» (Великобритания), позволяющим выполнять расчеты по эквивалентным схемам, содержащим до 20 элементов. В программе заложены комплексные значения сопротивления электрохимической системы (действительная и мнимая части) и соответствующие им частоты. В процессе вычислений предварительно задавали произвольно выбранные начальные значения всех элементов эквивалентной схемы. Для избежания неоднозначности ситуации с нахождением локального максимума функции расчет повторяли многократно с различными значениями элементов эквивалентной схемы. Критерием оценки служило среднее квадратичное отклонение  $s$ . При соотношении  $s \leq 5\%$  эквивалентная схема принималась как удовлетворительная.

Подобным образом монтировали и рабочие электроды при использовании метода поляризационного сопротивления (коррозиметр Эксперт 004).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Данные, полученные методом поляризационного сопротивления.** Вклады пленки и ингибитора в суммарный защитный эффект оценивали по методике [1–4], предложенной для различных условий коррозионного воздействия. На зависимости  $K - \tau$  ( $\tau$  – продолжительность эксперимента,  $K$  – общая скорость коррозии стали) в неингибированной высокоминерализованной среде (50 г/л NaCl), насыщенной  $\text{CO}_2$  и содержащей 50 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ , наблюдаются два участка – АВ и ВС (рис. 2). На первом величина  $dK/d\tau$  достаточно велика, а протяженность его по времени достигает 8 ч, что обусловлено формированием защитной пленки, которая к концу указанного временного интервала достигает стационарного состояния. На втором участке (ВС) скорость коррозии слабо зависит от времени.

Присутствие ингибитора АМДОР ИК-7 в концентрации 25 мг/л несколько увеличивает во времени протяженность участка АВ, а на участке воздействия практически сформированной защитной пленки в интервале времени 4–24 ч даже несколько стимулирует коррозию (рис. 2, кривая 2). Такой случай ранее рассмотрен в [2]. По существу АМДОР ИК-7 в этом случае не ингибирует, а стимулирует коррозию стали.

Рост концентрации ингибитора в четыре раза, напротив, несколько снижает продолжительность формирования стационарной защитной пленки и заметно повышает эффективность системы «пленка–ингибитор» в целом. Характер влияния компонентов этой пары, их количественное суммарное воздействие на скорость коррозии стали обобщены в табл. 1.

Легко видеть, что малые концентрации АМДОР ИК-7 (25 мг/л) при достижении защитной системой стационарного состояния увеличивают суммарный эффект  $Z_{\Sigma}$  на 4 % ( $Z_{\text{инг}}$ ), в то время как для фазовой пленки эта величина в 21 раз выше ( $Z_{\text{пл}} = 84\text{--}85\%$ ). Учетверенный рост  $C_{\text{инг}}$  (100 мг/л) повышает его эффективность в 2,5 раза, за счет чего удается повысить  $Z_{\Sigma}$  до 95 % (100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ ). Это соответствует снижению общей скорости коррозии в 20 раз.

Качественное влияние добавок ингибитора АМДОР ИК-10 остается тем же (рис. 3). Различие же наблюдается в том, что уже 25 мг/л добавки уменьшает продолжительность нестационарного состояния «пленка–ингибитор» и оказывает заметный ингибирующий эффект на участке ВС. Учетверенный рост  $C_{\text{инг}}$ , напротив, увеличивает во времени протяженность области АВ и несколько, но в значительно меньшей мере повышает величину  $Z_{\text{инг}}$ .

Обобщенные величины  $Z_{\text{пл}}$ ,  $Z_{\text{инг}}$  и  $Z_{\Sigma}$ , наблюдаемые в присутствии ингибитора АМДОР ИК-10, приведены в табл. 2. Легко видеть, что в этом случае сохраняется картина, характерная для добавки АМДОР ИК-7 в тех же концентрациях. Вновь величина  $Z_{\text{инг}}$  в присутствии 100 мг/л ингибитора проходит через максимум (100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ ), его абсолютная величина достигает 95 %, что заметно превышает требования потребителей этих продуктов ( $Z \geq 80\%$ ), причем вклад АМДОР ИК-10

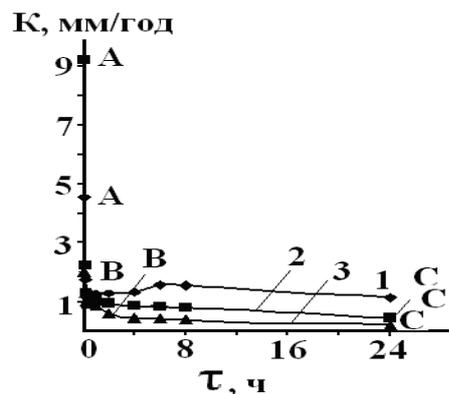


Рис. 3. Влияние концентрации ингибитора АМДОР ИК-10 и продолжительности эксперимента на скорость коррозии стали Ст3 в высокоминерализованной среде (50 г/л NaCl), насыщенной  $\text{CO}_2$  и содержащей 50 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ , по данным измерений методом поляризационного сопротивления.  $C_{\text{инг}}$ , мг/л: 1 – отсутствует, 2 – 25, 3 – 100

Таблица 1

Зависимость  $Z_{\Sigma}$ ,  $Z_{пл}$  и  $Z_{инг}$  от концентрации сероводорода, ингибитора АМДОР ИК-7 и продолжительности коррозии (по данным метода поляризационного сопротивления)

| Время от начала коррозии, мин. | Концентрация ингибитора 25 мг/л  |           |              |          |           |              |          |           |              |
|--------------------------------|----------------------------------|-----------|--------------|----------|-----------|--------------|----------|-----------|--------------|
|                                | Концентрация сероводорода, мг/л  |           |              |          |           |              |          |           |              |
|                                | 50                               |           |              | 100      |           |              | 200      |           |              |
|                                | $Z_{пл}$                         | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ | $Z_{пл}$ | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ | $Z_{пл}$ | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ |
| 5                              | 61                               | -1        | 60           | 67       | -7        | 60           | 75       | -8        | 67           |
| 10                             | 71                               | -2        | 69           | 79       | -8        | 71           | 75       | 10        | 85           |
| 20                             | 71                               | -2        | 69           | 80       | -7        | 73           | 75       | 1         | 76           |
| 30                             | 73                               | -1        | 72           | 81       | -8        | 73           | 74       | 3         | 77           |
| 60                             | 73                               | 1         | 74           | 74       | -1        | 73           | 75       | 6         | 81           |
| 120                            | 72                               | 2         | 74           | 76       | -6        | 70           | 77       | 19        | 96           |
| 240                            | 71                               | 2         | 73           | 74       | -11       | 63           | 79       | 10        | 89           |
| 360                            | 66                               | 7         | 73           | 68       | 5         | 73           | 67       | 5         | 72           |
| 480                            | 66                               | 6         | 72           | 83       | 3         | 86           | 80       | 4         | 84           |
| 1140                           | 75                               | 2         | 77           | 85       | 4         | 89           | 88       | 4         | 92           |
| Время от начала коррозии, мин. | Концентрация ингибитора 100 мг/л |           |              |          |           |              |          |           |              |
|                                |                                  |           |              |          |           |              |          |           |              |
|                                | $Z_{пл}$                         | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ | $Z_{пл}$ | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ | $Z_{пл}$ | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ |
| 5                              | 61                               | 14        | 75           | 67       | 1         | 68           | 75       | 2         | 77           |
| 10                             | 71                               | 15        | 86           | 79       | 2         | 81           | 75       | 15        | 90           |
| 20                             | 71                               | 15        | 86           | 80       | 3         | 83           | 74       | 4         | 78           |
| 30                             | 73                               | 16        | 89           | 81       | 3         | 84           | 75       | 4         | 79           |
| 60                             | 73                               | 1         | 74           | 74       | 10        | 84           | 77       | 5         | 82           |
| 120                            | 72                               | 2         | 74           | 76       | 8         | 84           | 79       | 20        | 89           |
| 240                            | 71                               | 2         | 73           | 74       | 10        | 84           | 67       | 13        | 80           |
| 360                            | 66                               | 7         | 73           | 68       | 20        | 98           | 80       | 9         | 89           |

Таблица 2

Зависимость  $Z_{\Sigma}$ ,  $Z_{пл}$  и  $Z_{инг}$  от концентрации сероводорода, ингибитора АМДОР ИК-10 и продолжительности коррозии (по данным метода поляризационного сопротивления)

| Время от начала коррозии, мин. | Концентрация ингибитора 25 мг/л  |           |              |          |           |              |          |           |              |
|--------------------------------|----------------------------------|-----------|--------------|----------|-----------|--------------|----------|-----------|--------------|
|                                | Концентрация сероводорода, мг/л  |           |              |          |           |              |          |           |              |
|                                | 50                               |           |              | 100      |           |              | 200      |           |              |
|                                | $Z_{пл}$                         | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ | $Z_{пл}$ | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ | $Z_{пл}$ | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ |
| 5                              | 61                               | -1        | 60           | 67       | -7        | 60           | 75       | -8        | 67           |
| 10                             | 71                               | -2        | 69           | 79       | -8        | 71           | 75       | 10        | 85           |
| 20                             | 71                               | -2        | 69           | 80       | -7        | 73           | 75       | 1         | 76           |
| 30                             | 73                               | -1        | 72           | 81       | -8        | 73           | 74       | 3         | 77           |
| 60                             | 73                               | 1         | 74           | 74       | -1        | 73           | 75       | 6         | 81           |
| 120                            | 72                               | 2         | 74           | 76       | -6        | 70           | 77       | 19        | 96           |
| 240                            | 71                               | 2         | 73           | 74       | -11       | 63           | 79       | 10        | 89           |
| 360                            | 66                               | 7         | 73           | 68       | 5         | 73           | 67       | 5         | 72           |
| 480                            | 66                               | 6         | 72           | 83       | 3         | 86           | 80       | 4         | 84           |
| 1140                           | 75                               | 2         | 77           | 85       | 4         | 89           | 88       | 4         | 92           |
| Время от начала коррозии, мин. | Концентрация ингибитора 100 мг/л |           |              |          |           |              |          |           |              |
|                                |                                  |           |              |          |           |              |          |           |              |
|                                | $Z_{пл}$                         | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ | $Z_{пл}$ | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ | $Z_{пл}$ | $Z_{инг}$ | $Z_{\Sigma}$ |
| 5                              | 61                               | 14        | 75           | 67       | 1         | 68           | 75       | 2         | 77           |
| 10                             | 71                               | 15        | 86           | 79       | 2         | 81           | 75       | 15        | 90           |
| 20                             | 71                               | 15        | 86           | 80       | 3         | 83           | 74       | 4         | 78           |
| 30                             | 73                               | 16        | 89           | 81       | 3         | 84           | 75       | 4         | 79           |
| 60                             | 73                               | 1         | 74           | 74       | 10        | 84           | 77       | 5         | 82           |
| 120                            | 72                               | 2         | 74           | 76       | 8         | 84           | 79       | 20        | 89           |
| 240                            | 71                               | 2         | 73           | 74       | 10        | 84           | 67       | 13        | 80           |
| 360                            | 66                               | 7         | 73           | 68       | 20        | 98           | 80       | 9         | 89           |
| 480                            | 66                               | 6         | 72           | 83       | 11        | 94           | 88       | 9         | 97           |
| 1140                           | 75                               | 2         | 77           | 85       | 10        | 95           | 75       | 11        | 86           |

Таблица 3

Влияние концентрации сероводорода, ингибиторов и продолжительности коррозии стали в насыщенной  $\text{CO}_2$  высокоминерализованной среде (50 г/л NaCl), содержащей  $\text{H}_2\text{S}$ , на сопротивление переносу заряда катодной реакции

| $C_{\text{сероводорода}}$ , мг/л | $R_{\text{кат}}$ , Ом·см <sup>2</sup> к моменту от начала коррозии, ч |    |    |    |    |    |
|----------------------------------|---|----|----|----|----|----|
|                                  | 0*  | 2  | 4  | 6  | 8  | 24 |
| Ингибитор отсутствует            |   |    |    |    |    |    |
| 50                               | 2   | 2  | 1  | 3  | 2  | 2  |
| 100                              | 3   | 3  | 2  | 2  | 1  | 1  |
| 200                              | 5   | 10 | 5  | 9  | 4  | 4  |
| 25 мг/л АМДОР ИК-7               |   |    |    |    |    |    |
| 50                               | 3   | 1  | 1  | 1  | 1  | 5  |
| 100                              | 6   | 2  | 1  | 2  | 1  | 3  |
| 200                              | 3   | 2  | 1  | 1  | 1  | 1  |
| 100 мг/л АМДОР ИК-7              |   |    |    |    |    |    |
| 50                               | 2   | 9  | 14 | 15 | 15 | 6  |
| 100                              | 1   | 1  | 3  | 2  | 4  | 7  |
| 200                              | 1   | 10 | 4  | 5  | 4  | 5  |
| 25 мг/л АМДОР ИК-10              |   |    |    |    |    |    |
| 50                               | 4   | 4  | 2  | 2  | 2  | 1  |
| 100                              | 2   | 2  | 1  | 1  | 1  | 1  |
| 200                              | 2   | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  |
| 100 мг/л АМДОР ИК-7              |   |    |    |    |    |    |
| 50                               | 2   | 2  | 2  | 6  | 4  | 2  |
| 100                              | 3   | 7  | 11 | 14 | 16 | 2  |
| 200                              | 4   | 7  | 11 | 10 | 13 | 4  |

Примечание: \* – сразу после погружения стали в раствор.

находится в пределах (11–13 %) от  $Z_{\text{инг}}$ . Это – удовлетворительный показатель для сероводородных и сероводородно-углекислотных сред [1].

**Данные, полученные методом импедансной спектроскопии.** Сопротивление переносу заряда катодной реакции при коррозии стали Ст3 в изученных условиях невелико и не превышает величины 15 Ом·см<sup>2</sup> (табл. 3), что хорошо согласуется с литературными данными для других замедлителей, эффективных в подобных средах [1]. Данная ситуация, несомненно, связана с деполяризующим действием  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  либо продуктов их взаимодействия с водой. В подобных условиях роль растворенного кислорода как катодного деполяризатора невелика. Она еще более уменьшается при насыщении растворов газообразным  $\text{CO}_2$ , когда  $\text{O}_2$  просто «выдувается» из коррозионной среды.

Влияние ингибитора на кинетику катодного процесса невелико и неоднозначно, т. к. величина  $R_k$  существенно колеблется во времени. Это означает, что особенно первые 8 ч состояние поверхности стали существенно зависит от флуктуации различных внешних и внутренних факторов, что характерно для поведения систем, далеких от состояния равновесия [5].

Сопротивление переносу заряда анодной реакции превышает величину  $R_k$  (табл. 4), а отношение  $R_{\text{ан}}/R_k$  колеблется в пределах 10–130 раз. Ингибитор АМДОР ИК-7 существенно повышает величину  $R_{\text{ан}}$ , особенно в присутствии 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ , что удовлетворительно коррелирует с результатами, полученными посредством измерения поляризационного сопротивления, правда, в присутствии этого замедлителя в концентрации

100 мг/л. Наибольшее увеличение  $R_{\text{ан}}$  наблюдается при наличии 200 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ .

Количественно та же картина характерна и для ингибитора АМДОР ИК-10. Но для этой добавки максимум величины  $R_{\text{ан}}$  наблюдается в присутствии 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ .

Сопротивление массопереносу катодного деполяризатора выше, чем величина  $R_{\text{ан}}$  (табл. 4 и 5). Отношение  $R_D/R_{\text{ан}}$  колеблется в пределах 2-х раз и слабо зависит от  $C_{\text{инг}}$  и природы добавки (табл. 5). Причем в некоторых, но достаточно редких случаях оно становится меньше 1. Вместе с тем величина  $R_D$  систематически возрастает с увеличением концентрации ингибиторов (табл. 5) и снижается с повышением концентрации сероводорода, что вполне понятно и не требует специального обсуждения. Вместе с тем следует отметить, что при ингибировании сероводородных и сероводородно-углекислотных сред наблюдается и заметное различие в соотношении  $R_D/R_{\text{ан}}$  и роли  $R_D$  и массопереноса, в целом. Дело в том, что в сероводородных средах  $R_D/R_{\text{ан}} \geq 2$ , а на абсолютную величину  $R_D$   $C_{\text{инг}}$  практически не влияет [1]. Одновременно наблюдается заметное расхождение данных, полученных посредством методов поляризационного сопротивления и электрохимической импедансной спектроскопии. Следует полагать, что в сероводородных средах величина  $R_D$  характеризует лишь случай, который имеет место при протекании коррозии стали на предельном катодном токе. Причем  $i_{\text{пред.кат}}$  видимо, связана с  $R_D$  линейной зависимостью типа  $i_{\text{пред.кат}} = kR_D^n$  при  $n \ll 1$ . Именно этим можно объяснить малое влияние величины сопротивления массопереносу при коррозии стали.

Таблица 4

Влияние концентрации сероводорода, ингибиторов и продолжительности эксперимента на сопротивление переносу заряда анодной реакции при коррозии стали Ст3 в насыщенной CO<sub>2</sub> высокоминерализованной среде (50 г/л NaCl), содержащей H<sub>2</sub>S

| C <sub>сероводорода</sub> , мг/л | R <sub>ан</sub> , Ом·см <sup>2</sup> к моменту от начала коррозии, ч |     |     |      |      |      |
|----------------------------------|--|-----|-----|------|------|------|
|                                  | 0*   | 2   | 4   | 6    | 8    | 24   |
| Ингибитор отсутствует            |  |     |     |      |      |      |
| 50                               | 140  | 110 | 160 | 170  | 170  | 240  |
| 100                              | 150  | 140 | 140 | 150  | 160  | 200  |
| 200                              | 110  | 70  | 120 | 80   | 130  | 170  |
| 25 мг/л АМДОР ИК-7               |  |     |     |      |      |      |
| 50                               | 190  | 150 | 160 | 150  | 170  | 440  |
| 100                              | 140  | 160 | 150 | 170  | 190  | 620  |
| 200                              | 170  | 170 | 160 | 150  | 160  | 220  |
| 100 мг/л АМДОР ИК-7              |  |     |     |      |      |      |
| 50                               | 230  | 570 | 730 | 990  | 1170 | 870  |
| 100                              | 330  | 390 | 680 | 820  | 4350 | 3360 |
| 200                              | 240  | 340 | 340 | 440  | 570  | 850  |
| 25 мг/л АМДОР ИК-10              |  |     |     |      |      |      |
| 50                               | 130  | 200 | 230 | 210  | 170  | 230  |
| 100                              | 330  | 230 | 200 | 220  | 240  | 900  |
| 200                              | 120  | 210 | 200 | 190  | 200  | 300  |
| 100 мг/л АМДОР ИК-7              |  |     |     |      |      |      |
| 50                               | 230  | 380 | 580 | 880  | 1090 | 1070 |
| 100                              | 210  | 400 | 680 | 920  | 1080 | 1190 |
| 200                              | 350  | 700 | 120 | 1610 | 1920 | 2090 |

Таблица 5

Влияние концентрации сероводорода, ингибиторов и продолжительности коррозии стали в насыщенной CO<sub>2</sub> высокоминерализованной среде (50 г/л NaCl), содержащей H<sub>2</sub>S, на сопротивление массопереносу катодного деполяризатора

| C <sub>сероводорода</sub> , мг/л | R <sub>D</sub> , Ом/см <sup>2</sup> к моменту от начала коррозии, ч |      |      |      |      |      |
|----------------------------------|---|------|------|------|------|------|
|                                  | 0*  | 2    | 4    | 6    | 8    | 24   |
| Ингибитор отсутствует            |   |      |      |      |      |      |
| 50                               | 570   | 414  | 405  | 416  | 408  | 355  |
| 100                              | 380   | 495  | 487  | 486  | 473  | 398  |
| 200                              | 520   | 5,2  | 502  | 5,2  | 504  | 473  |
| 25 мг/л АМДОР ИК-7               |   |      |      |      |      |      |
| 50                               | 330   | 337  | 1234 | 803  | 792  | 633  |
| 100                              | 520   | 434  | 466  | 513  | 560  | 529  |
| 200                              | 680   | 722  | 759  | 801  | 810  | 928  |
| 100 мг/л АМДОР ИК-7              |   |      |      |      |      |      |
| 50                               | 250   | 2820 | 3680 | 4430 | 4070 | 1820 |
| 100                              | 580   | 1600 | 2510 | 280  | 4350 | 8230 |
| 200                              | 200   | 1230 | 900  | 1180 | 1430 | 1770 |
| 25 мг/л АМДОР ИК-10              |   |      |      |      |      |      |
| 50                               | 450   | 370  | 420  | 420  | 420  | 910  |
| 100                              | 590   | 560  | 570  | 640  | 2030 | 2070 |
| 200                              | 620   | 5590 | 640  | 570  | 560  | 900  |
| 100 мг/л АМДОР ИК-7              |   |      |      |      |      |      |
| 50                               | 880   | 1720 | 2580 | 3370 | 4250 | 4280 |
| 100                              | 3730  | 3580 | 4650 | 5180 | 5660 | 3780 |
| 200                              | 1060  | 2180 | 3410 | 3450 | 3280 | 1890 |

Таблица 6

Влияние концентрации сероводорода, ингибиторов и продолжительности эксперимента на емкость двойного электрического слоя стали Ст3 в насыщенной CO<sub>2</sub> высокоминерализованной среде (50 г/л NaCl), содержащей H<sub>2</sub>S

| C <sub>сероводорода</sub> , мг/л | C <sub>dl</sub> , мкФ/см <sup>2</sup> от начала коррозии, ч |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                  | 0*  | 2   | 4   | 6   | 8   | 24  |
| Ингибитор отсутствует            |   |     |     |     |     |     |
| 50                               | 100   | 90  | 180 | 160 | 200 | 150 |
| 100                              | 20  | 160 | 150 | 140 | 140 | 150 |
| 200                              | 20  | 400 | 420 | 80  | 70  | 50  |
| 25 мг/л АМДОР ИК-7               |   |     |     |     |     |     |
| 50                               | 10  | 140 | 180 | 150 | 150 | 120 |
| 100                              | 10  | 140 | 100 | 100 | 130 | 99  |
| 200                              | 130   | 160 | 150 | 140 | 10  | 10  |
| 100 мг/л АМДОР ИК-7              |   |     |     |     |     |     |
| 50                               | 40  | 10  | 20  | 10  | 10  | 20  |
| 100                              | 40  | 30  | 20  | 20  | 30  | 20  |
| 200                              | 80  | 40  | 60  | 50  | 50  | 50  |
| 25 мг/л АМДОР ИК-10              |   |     |     |     |     |     |
| 50                               | 79  | 130 | 180 | 170 | 150 | 160 |
| 100                              | 10  | 140 | 180 | 100 | 130 | 160 |
| 200                              | 10  | 120 | 130 | 140 | 10  | 10  |
| 100 мг/л АМДОР ИК-7              |   |     |     |     |     |     |
| 50                               | 90  | 40  | 40  | 40  | 40  | 40  |
| 100                              | 30  | 20  | 20  | 30  | 40  | 30  |
| 200                              | 30  | 30  | 30  | 30  | 40  | 50  |

Таблица 7

Влияние концентрации сероводорода и ингибитора в первые 8 часов и последующие 16 часов коррозии стали Ст3 на величину защитного действия Z системы «пленка-ингибитор»

| C <sub>инг</sub> , мг/л | t от начала эксперимента | Концентрация сероводорода, мг/л |     |     |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----|-----|
|                         |                          | 50                              | 100 | 200 |
| 25 АМДОР ИК-7           | 8                        | -3                              | -11 | 30  |
|                         | 16*                      | 58                              | 87  | 59  |
| 100 АМДОР ИК-7          | 8                        | 30                              | 89  | 48  |
|                         | 16*                      | 78                              | 33  | 78  |
| 25 АМДОР ИК-10          | 8                        | 7                               | -21 | 42  |
|                         | 16*                      | 85                              | 31  | 68  |
| 100 АМДОР ИК-10         | 8                        | 68                              | 82  | 91  |
|                         | 16*                      | 74                              | 91  | 90  |

Примечания: \* – результаты за 16 часов коррозии стали, начиная с 9-го часа эксперимента.

В комплексных сероводородно-углекислотных средах картина иная. Хотя величина отношения  $R_D/R_{ан}$  больше 1, но она сравнительно невелика и даже, как отмечалось выше, в ряде случаев подчиняется соотношениям  $R_D/R_{ан} \approx 2$  и  $R_D/R_{ан} < 1$ . В целом, величины  $R_{ан}$  и  $R_D$  соизмеримы, а процесс коррозии в исследуемых комплексных средах протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Это можно объяснить уплотнением защитной фазы пленки в присутствии H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> одновременно, если принять, что диффузия контролируется не обменным (в жидкой фазе), а твердофазным (в пленке) переносом.

В заключение рассмотрим влияние C<sub>сероводорода</sub>, C<sub>инг</sub> и продолжительности эксперимента на величину C<sub>dl</sub> (табл. 6).

В отсутствие ингибиторов величина C<sub>dl</sub> колеблется в пределах 23–200 мкФ/см<sup>2</sup>, часто значительно превышая характерную для кислых хлоридных сред величину C<sub>dl</sub> = 50 мкФ/см<sup>2</sup> (табл. 6). Введение ингибиторов в концентрации 25 мг/л часто приводит к тем же результатам, когда экспериментальная величина весьма завышена по сравнению с емкостью двойного электрического слоя. И лишь в присутствии в жидкой фазе 100 мг/л замедлителя коррозии C<sub>dl</sub> приобретает значе-

ние, характерное для хлоридных сред. Следует полагать, что в неингибированных средах и при невысоком ингибировании коррозия стали протекает с возникновением на поверхности адсорбированных частиц – продуктов промежуточных стадий анодного процесса, приводящих к возникновению заметной псевдоемкости. Последняя ведет к завышенным значениям  $C_{dl}$ .

Можно было полагать, что наличие продолжительного во времени участка нестационарности защитной пленки обуславливает существенное занижение скорости коррозии и серьезные ошибки в интерпретации результатов. Для подтверждения этого предположения посредством прямых гравиметрических измерений оценена скорость коррозии в неингибированных и ингибированных растворах за первые 8 ч и последующие 16 ч процесса (табл. 7).

Действительно, истинная величина защитного действия, наблюдаемая после достижения стационарного состояния защитной системой «пленка–ингибитор», существенно выше (в 3–4 раза), чем на нестационарном участке.

#### ВЫВОДЫ

1. Ингибиторы АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 эффективно защищают углеродистую сталь в условиях сероводородно-углекислотной коррозии в высокоминерализованной хлоридной среде как в области малых (50 мг/л), так и средних (200 мг/л) концентраций  $H_2S$ .

2. При достижении системой «пленка–ингибитор» стационарного или квазистационарного состояния данные по ее защитной эффективности, полученные методами поляризационного сопротивления, импедансной спектроскопии (величины  $C_{dl}$  и особенно  $R_{ан}$ ) и весовых коррозионных испытаний, удовлетворительно коррелируют между собой. Величина  $R_D$  соизмерима с  $R_{ан}$ , а процесс коррозии протекает в диффузионно-кинетическом режиме.

3. В присутствии ингибиторов АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 величина защитного действия  $Z_{\Sigma}$  возрастает всего на 4–11 %, но, тем не менее, их присутствие в коррозионной среде, несомненно, целесообразно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов. М.: КАРТЭК, 2011. 244 с.
2. *Вигдорович В.И., Закурнаев С.А.* Оценка вкладов полисульфидной пленки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 17-22.
3. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Федотова А.И.* Оценка парциальных вкладов защитной пленки и ингибитора в торможение коррозии металлов // Практика противокоррозионной защиты. 2010. № 1 (55). С. 55-62.
4. *Вигдорович В.И., Закурнаев С.А.* Оценка эффективности ингибиторов коррозии в присутствии защитных пленок, образуемых компонентами среды // Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 5. С. 44-48.
5. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2009. 461 с.

Поступила в редакцию 2 февраля 2012 г.

Tsygankova L.E., Shel N.V., Strelnikova K.O. PROTECTIVE EFFICIENCY OF CARBON STEEL CORROSION INHIBITORS AMDOR IC-7 AND AMDOR IC-10 IN MEDIA CONTAINING  $CO_2$  AND  $H_2S$

Protective efficiency of AMDOR IC-7 and AMDOR IC-10 inhibitors against St3 carbon steel corrosion in the high mineralized medium (50 g/l NaCl) saturated by  $CO_2$  and containing 50...200 mg/l  $H_2S$  is studied.

Influence of  $Z_{\Sigma}$ ,  $Z_{film}$  and  $Z_{inh}$  constituents of protective system is differentiated. Peculiarities of the protective system influence on the electrode reactions charge transfer resistance and double layer capacity have been studied by impedance spectroscopy method.

*Key words:* hydrogen sulfide; inhibitor; film; impedance; hodograph; protection.