

ИССЛЕДОВАНИЕ УНИВЕРСАЛЬНОГО КОМБИНИРОВАННОГО ИНГИБИТОРА ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Г.Р. Гурбанов, М.Б. Адыгезалова, С.М. Пашаева

Гусейн Рамазан оглы Гурбанов *, Саида Мейдан кызы Пашаева

Кафедра транспорт и хранение нефти и газа, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, ул. Азадлыг, 16/21. Баку, Азербайджан, AZ 1010

E-mail: ebikib@mail.ru*

Мехпара Бабаверди кызы Адыгезалова

Кафедра химия и технология неорганических веществ, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, ул. Азадлыг, 16/21. Баку, Азербайджан, AZ 1010

E-mail: mehpareadigozelova@yahoo.com

*Гравиметрическим методом изучена ингибирующая эффективность комбинированного ингибитора сероводородной и углекислотной коррозии стали Ст3 в модельной пластовой воде МІ. Коррозионные испытания проведены в герметичных сосудах емкостью 0,5 л на образцах стали Ст3 размером 30×20×1. В качестве многофункционального комбинированного ингибитора использовали госсипольную смолу + МАРЗА. В качестве растворителя были использованы дизельное топливо и керосин. Установлено, что защитный эффект от применения многофункционального комбинированного ингибитора в пластовой воде с нефтью, содержащей сероводород и углекислый газ, с использованием в качестве растворителя керосина колеблется в пределах 75-96, а дизельного топлива 80-100. Комбинированный ингибитор позволяет достичь в среде МІ, содержащей сероводород и углекислый газ, в процессе суточных испытаний скорости коррозии стали порядка 0,04 г/м²·ч лишь в концентрации не менее 70 мг/л. Однако с ростом продолжительности испытаний на порядок подобная скорость коррозии наблюдается уже при концентрации ингибитора 50 мг/л. Это же характерно для углекислотной среды и сероводородно-углекислотных растворов. Исследованы бактерицидные свойства комбинированного ингибитора, по отношению к двум видам *Desulfovibriodesulfuricans* и *Desulfomicrobium* сульфатредуцирующих бактерий. Оценено влияние ингибитора на численность бактериальных клеток и образование сероводорода в питательной среде Постгейта- «Б». Показано, что комбинированный ингибитор проявляет бактериостатическое действие по отношению к сульфатредуцирующим бактериям. Выявлено, что степень подавления численности микроорганизмов *Desulfovibriodesulfuricans* при концентрации комбинированного ингибитора 100,0 мг/л выше, чем *Desulfomicrobium*. В последнем случае для достижения такого эффекта требуется 120,0 мг/л концентрации комбинированного ингибитора. Исследуемый комбинированный ингибитор вызывает торможение диффузии водорода в стали Ст3 в среде МІ, насыщенной H₂S и CO₂ раздельно и совместно, а также способствует сохранению пластичных свойств стали Ст3 после экспозиции в растворах по сравнению с неингибированными средами.*

Ключевые слова: имитат, сероводород, углекислый газ, поляризионное сопротивление, электрохимическая импедансная спектроскопия, пластичность стали, твердофазная диффузия, бактерицид, торможение, водород

Для цитирования:

Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б., Пашаева С.М. Исследование универсального комбинированного ингибитора для нефтегазовой промышленности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 78–89

For citation:

Gurbanov G.R., Adygezalova M.B., Pashaeva S.M. Study of universal combined inhibitor for oil and gas industry. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 10. P. 78–89

STUDY OF UNIVERSAL COMBINED INHIBITOR FOR OIL AND GAS INDUSTRY

G.R. Gurbanov, M.B. Adygezalova, S.M. Pashaeva

Guseyn R. Gurbanov*, Saida M. Pashaeva

Department of Transport and Storage of Oil and Gas, Azerbaijan State Oil and Industry University, Azadliq st., 16/21, Baku, AZ 1010, Azerbaijan

E-mail: ebikib@mail.ru*

Mekhpara B. Adygezalova

Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances, Azerbaijan State Oil and Industry University, Azadliq st., 16/21, Baku, AZ 1010, Azerbaijan

E-mail: mehpareadigozelova@yahoo.com

*Using the gravimetric method, the inhibitory efficiency of the combined inhibitor with respect to hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of St3 steel in model-produced water MI was studied. Corrosion tests were carried out in 0.5 l sealed vessels on St3 samples of size 30×20×1. Gossypol resin + MARZA was used as a multifunctional combined inhibitor. Diesel fuel and kerosene were used as solvent. It has been established that the protective effect of using a multifunctional combined inhibitor in formation water with oil containing hydrogen sulphide and carbon dioxide using kerosene as a solvent ranges from 75 to 96 and for diesel as 80 to 100. The combined inhibitor allows to achieve in the MI medium containing hydrogen sulfide and carbon dioxide in the process of daily testing the corrosion rate of steel is about 0.04 g/ m²·h only in a concentration of not less than 70 mg/l. However, with an increase in the duration of the test by an order of magnitude, a similar corrosion rate is observed already at an inhibitor concentration of 50 mg/l. The same is characteristic of carbon dioxide and hydrogen sulfide - carbon dioxide solutions. The bactericidal properties of the combined inhibitor with respect to two types of *Desulfovibriodesulfuricans* and *Desulfomicrobium sulfate-reducing bacteria* were studied. The effect of the inhibitor on the number of bacterial cells and the formation of hydrogen sulfide in Postgate nutrient medium "B" was evaluated. It has been shown that the combined inhibitor exhibits a bacteriostatic effect on to sulphate-reducing bacteria. It was revealed that the degree of suppression of the number of microorganisms *Desulfovibriodesulfuricans* at a concentration of the combined inhibitor 100.0 mg/l is higher than *Desulfomicrobium*. In the latter case, to achieve this effect, 120.0 mg/l concentration of the combined inhibitor is required. The studied combination inhibitor causes inhibition of hydrogen diffusion in steel St3 in the MI medium saturated with H₂S and CO₂ separately and together, and contributes to preserving the ductile properties of the steel St3 after exposure to solutions compared to non-inhibited media.*

Key words: imitation, hydrogen sulfide, carbon dioxide, polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy, steel ductility, solid-phase diffusion, bactericide, inhibition, hydrogen

ВВЕДЕНИЕ

Коррозионные разрушения нефтепромыслового оборудования определяются физико-химическими свойствами водного и углеводородного компонентов системы, их составом, количественным соотношением, наличием растворенных газов (сероводорода, углекислого газа, кислорода и т.д.). При больших скоростях движения потока, обеспечивающих интенсивное перемешивание фаз, образуется эмульсионная система типа масло в воде или вода в масле. При их отстаивании происходит разделение на две несмешивающиеся фазы. Во всех случаях коррозионной средой является вода [1-2].

Наиболее распространенными и проблемными сейчас для нефтяной промышленности являются: углекислотная коррозия, сероводородная коррозия, биологическая коррозия, водородное охрупчивание и др. [1-4].

Значительная часть коррозионных разрушений металлов во многих природных и производственных средах – результат биологической коррозии. Опасность бактериальной коррозии состоит в том, что бактерии быстро размножаются и легко приспосабливаются к изменениям физических, химических и биологических условий среды. Среди образующихся бактерий наибольшей агрессивностью по отношению к металлическим кон-

струкциям обладают сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), которые являются продуцентами коррозионных агентов (органических кислот, ферментов, сероводорода). Реакция сероводорода с металлом приводит к образованию сульфида железа и накоплению его на внутренней поверхности труб и другого оборудования [5].

Активный рост сульфатредуцирующих бактерий приводит к резкому увеличению скорости коррозии (примерно в 24 раза), а наличие застойных зон – к добавочному усилению активности сульфатредуцирующих бактерий, то есть, к увеличению скорости локальной коррозии [6].

Микробиологическая коррозия наносит огромный ущерб народному хозяйству страны. Чрезвычайно значимы и обусловленные ею потери в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Согласно данным экспертизы, подавляющее количество случаев коррозионного поражения нефтепромыслового оборудования обусловлено воздействием микробиологического фактора. Проблема остается чрезвычайно острой и до сих пор [6].

Одним из наиболее эффективных методов борьбы с этим видом коррозионного разрушения конструкционных материалов является использование ингибиторной защиты с применением универсальных замедлителей подобного процесса [6].

Универсализм ингибиторов характеризуется тем, что они не только снижают общую скорость коррозии и уровень локального поражения материалов, но и являются эффективными бактерицидами, прежде всего по отношению к сульфатредуцирующим бактериям. Такие добавки уже в малых концентрациях позволяют не только эффективно бороться собственно с коррозией металлического оборудования, но и с его наводороживанием [6].

Не менее опасно присутствие сульфатредуцирующих бактерий и в условиях хранения нефти и нефтепродуктов, т.к. попадающая в топливо вода, оседающая впоследствии на дно резервуара, служит прекрасным местом обитания для этой группы организмов, при заражении которыми немедленно начинается развитие бактериального биоценоза, приводящее не только к значительному повышению агрессивности коррозионной среды, но и к ухудшению качества нефти и нефтепродуктов. Заметное увеличение наводороживания стали в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий усугубляет проблему коррозии, выводя борьбу с негативным влиянием бактерий на первоочередное место [6].

Неэффективность применения катодной защиты в присутствии микроорганизмов приводит к тому, что единственно действенным методом борьбы с коррозией, вызываемой сульфатредуцирующими бактериями, является использование веществ, способных полностью подавить или значительно ослабить деятельность указанной коррозионной опасной группы микроорганизмов [6].

Сероводород и углекислый газ вызывают не только прямое разрушение железа и сталей за счет ионизации металла, но и стимулируют его наводороживание. При протекании реакций на поверхности металла накапливается адсорбированный атомарный водород, который затем рекомбинирует в молекулы и выделяется в виде газа (H_2) или внедряется в металл, вызывая его охрупчивание и коррозионное растрескивание [7-8].

Сероводородная коррозия является причиной двух форм растрескивания: сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением (СКРН) и водород индуцированного растрескивания (ВИР). СКРН, как правило, происходит в сталях большой прочности и твердости ($HRC \geq 22$) под воздействием напряжений, близких к пределу текучести и превышающих его. ВИР развивается в мягких ($HRC \geq 22$) мало прочных сталях независимо от величины напряжений в них. Атомарный водород, диффундирующий через металл, рекомбинирует и накапливается в различных дефектах его структуры в виде молекул H_2 , создавая высокое давление и высокое внутреннее напряжение [9].

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

Твердые и прочные металлы, обладающие незначительной пластичностью, при достижении критической величины напряжений мгновенно хрупко разрушаются. Мягкие и пластичные стали начинают постепенно расслаиваться. При достижении определенных размеров эти локальные расслоения могут соединяться, образуя полости большого объема, лежащие в одной плоскости, либо ступенчатые, располагающиеся одна над другой. При развитии расслоения в мягких сталях на небольшой глубине от поверхности образуются водородные пузыри – «блистеры». В [9] проведена теоретическая оценка величины разрушающих давлений водорода. Полученные величины лежат в интервале 150-200 кгс/см².

В [10] исследован процесс наводороживания сталей Ст3 и 70С2ХА в сероводородсодержащих средах. Отмечается, что сталь Ст3 менее подвержена коррозионному разрушению, чем сталь 70С2ХА. Установлено, что углекислый газ не увеличивает количество поглощаемого сталью водорода, но снижает защитные свойства ингибиторов. Абсорбция водорода сталью происходит одинаково эффективно, как в водной, так и в парогазовой фазе. В качестве ингибиторов предложены основания Шиффа и композиции на их основе. Указанные составы замедляют коррозию и наводороживание стали в водной и парогазовой фазах эффективнее, чем промышленные ингибиторы, что объясняется их способностью прочно адсорбироваться на стали и замедлять сопряженные электродные процессы.

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

Надежная эксплуатация металлических конструкций связана с необходимостью продления срока их службы посредством защиты от коррозии. Ранее были проведены и в настоящее время широким фронтом ведутся теоретические и практические исследования в этой области. Существует много разнообразных методов торможения коррозионного разрушения металлоконструкций:

- а) защитные покрытия (на органической и неорганической основе, металлические);
- б) электрохимическая защита (катодная, анодная, протекторная и др.);
- в) рациональное конструирование и эксплуатация металлических сооружений и деталей;
- г) применение для конструкции металлических материалов повышенной коррозионной стойкости;
- д) обработка коррозионной среды (применение ингибиторов, нейтрализация и обескислороживание) [11].

Опыт борьбы с коррозией свидетельствует о том, что надежная работа технологического оборудования может быть обеспечена путем применения ингибиторов [11, 12]. При этом в сравнении с другими методами противокоррозионной защиты технологии ингибирования агрессивных сред отличаются относительной простотой и не требуют привлечения существенных материально-технических затрат.

Добавление замедлителя в незначительных концентрациях в коррозионную среду уменьшает скорость коррозионного процесса или даже практически полностью его подавляет [13]. Несмотря на значительные успехи в этом направлении и сегодня не решены многие проблемы, связанные с доступностью добавок, стоимостью, экологической чистотой и др. До настоящего времени ведется интенсивная разработка новых ингибиторов, и эти исследования будут продолжаться [13, 14].

Одно из основных требований, предъявляемых к ингибиторам – полифункциональность. Они должны не только снижать скорость общей коррозии, но и замедлять наводороживание металла в сероводородсодержащих, углекислотных и комбинированных средах, сохраняя тем самым механические свойства материалов металлических конструкций, обладать достаточной бактерицидной способностью и защитной эффективностью в двухфазных системах водных растворов углеводородов за счет удовлетворительных коэффициентов распределения добавок. Сегодня подобные работы проводятся достаточно интенсивно, что обуславливает наличие широкой номенклатуры замедлителей. Однако данные по универсальности их действия крайне ограничены.

Целью данной работы являлось изучение влияния многофункционального комбинированного ингибитора на скорость коррозии стали в средах, содержащих сероводород, углекислый газ отдельно и совместно, и подавление жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, а также оценка влияния ингибитора на поток диффузии водорода в сталь в инкубированных сероводородсодержащих средах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коррозионные испытания проводились на образцах из стали Ст3 [15].

Образцы Ст3 размерами 30×20×1 мм зачищались наждачной бумагой различной зернистости до блестящей поверхности. После этого образцы тщательно промывали в воде и ацетоне. После обезжиривания [16] последующие операции с образцами проводились с помощью пинцета или фильтровальной бумаги.

Для активации поверхности образца он погружался на одну минуту в раствор 15% -ной соляной кислоты, затем тщательно промывался проточной и дистиллированной водой, высушивался фильтровальной бумагой, упаковывался в нее, выдерживался в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 24 ч и взвешивался на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г [17, 18].

Коррозионные испытания проводились гравиметрическим методом [19] в имитате пластовой воды МІ состава г/л: NaCl – 17, NaHCO₃ – 0,8, MgCl₂·6H₂O – 0,2, CaCl₂ – 0,2.

Высокоминерализованные среды насыщались сероводородом и углекислым газом отдельно и совместно. Растворы насыщались углекислым газом из баллона высокого давления до 1 избыточной атмосферы. Давление в сосудах контролировали с помощью манометра.

Сероводород получали непосредственно в фоновой среде путем введения эквивалентного количества сульфида натрия и соляной кислоты. Концентрацию сероводорода контролировали методом обратного йодометрического титрования [20].

Коррозионные испытания на стальных образцах продолжительностью 24 ч были проведены в герметичных сосудах объемом 1 л.

В опытах с избыточным давлением углекислого газа использовались пластмассовые сосуды объемом 0,5 л, оборудованные герметичными крышками с ниппельными клапанами и держателями для крепления стальных образцов.

Скорость коррозии рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \quad (1)$$

где, Δm – разность масс образцов до и после экспозиции, S – площадь поверхности образцов, τ – время экспозиции.

Коэффициент торможения вычисляли как

$$\gamma = \frac{K_0}{K_{инг.}} \quad (2)$$

где, K_0 – скорость коррозии образца в отсутствие ингибитора. $K_{инг.}$ – скорость коррозии образца в присутствии ингибитора (г/м²·ч)

Защитная эффективность ингибитора рассчитывалась по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

где, K_0 и K соответственно скорости коррозии в неингибируемых и ингибируемых растворах.

Лабораторные исследования бактерицидных свойств ингибитора МАРЗА-1 проводились в питательной среде Постгейта «Б» [21] (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав среды Постгейта «Б», г/л
Table 1. Chemical composition of Postgate, "B", g/l

Компонент	NH ₄ Cl	K ₂ HPO ₄	MgSO ₄ ·7H ₂ O	CaSO ₄	лактат кальция	Na ₂ S	Na ₂ SO ₄	FeSO ₄ (5%-й раствор в 1%-й HCl)
Концентрация, г/л	1,0	0,5	2,0	1,0	2,6	0,2	2,0	0,5

Бактерицидные свойства комбинированного ингибитора испытывались согласно РД 39-3-973-83. Для изучения бактерицидных свойств в лабораторных условиях использовалась накопительная культура сульфатвосстанавливающих бактерий, выделенных из пластовой воды нефтяных месторождений по методике [22].

Для проведения лабораторных испытаний в маркированные пробирки вводят отобранную культуру СВБ, дозируют определенное количество реагента и выдерживают 24 ч при температуре 20-22 °С. После выдержки отбирают и переносят в пенициллиновые флаконы жидкость, доливают питательную среду Постгейта-«Б» и термостатируют 168 ч при температуре 32 °С. По истечении 168 ч инкубации определяют количество биогенного сероводорода.

Количество биогенного сероводорода определяли методом обратного йодометрического титрования. При выполнении эксперимента соблюдались все способы сохранения сероводорода: минимальное время взятия проб, плотно закрытые пробки перед отбором пробы стерильной пипеткой; перемешивание встряхиванием.

Образец имел визуальную однородную поверхность и был стерилизован облучением кварцевой лампой. Каждый такой образец подвешивался на полимерной мононити в пространстве пробирки, заполненной питательной средой, которая была также стерилизована и обескислорожена путем кипячения в течение 1,5 ч [22].

Питательную среду нагревали до кипения для стерилизации и удаления растворенного кислорода, после чего быстро охлаждали до 35 °С, инкубировали чистой культурой из расчета 10⁶ живых клеток сульфатредуцирующих бактерий на 1 мл раствора, разливали по герметичным емкостям и помещали в воздушный термостат специальной конструкции (32 °С), где выдерживали в течение 168 ч до завершения жизненного цикла микроорганизмов [22].

В качестве сульфатредуцирующих бактерий были использованы бактерии рода *Desulfomicrobium*.

Количество клеток в 1 мл исходной суспензии вычисляли по формуле:

$$M = \frac{a \cdot 1000}{h \cdot S} \cdot n \quad (4)$$

где M – число клеток в 1 мл суспензии; a – среднее число клеток в квадрате сетки; h – глубина камеры в мм; S – площадь квадрата сетки в мм²; n – разведение исходной суспензии.

Коэффициент подавления числа клеток СРБ исследованными композициями рассчитывали из соотношения

$$N = \frac{n_0 \cdot n_{ina}}{n_0} \quad (5)$$

где n_0 и n_{ina} , численность микроорганизмов соответственно в отсутствие и в присутствии ингибиторов при прочих постоянных условиях.

Эффективность действия комбинированного ингибитора определяли из величины степени подавления ими жизнедеятельности микроорганизмов.

$$S = \frac{c_0 \cdot c_i}{c_0} \cdot 100\% \quad (6)$$

где C_0 и C_i концентрация биогенного сероводорода соответственно в отсутствие и в присутствии ингибиторов.

Для количественного анализа изменения концентрации сероводорода использовали коэффициент γ_e , определяемый из соотношения

$$\gamma_e = \frac{C_{(H_2S)_0}}{C_{(H_2S)}} \quad (7)$$

где $C_{(H_2S)_0}$ концентрация сероводорода в неингибированной среде, $C_{(H_2S)}$ – концентрация сероводорода в ингибированной среде.

Среднестатистическая относительная погрешность измерений в этом методе не превышала 1,5%.

При лабораторном исследовании в качестве ингибитора исследовали МАРЗА и госсипольную смолу. Точный химический состав МАРЗА не раскрывается производителями (сокращенная химическая формула $\begin{matrix} R-CH-CH_2-Hal \\ | \\ O-CH_2-C \equiv CH \end{matrix}$), поэтому при проведении эксперимента ограничились только условным названием [11]. Госсипольная смола – это ингибитор растительного происхождения. Она выделяется как промежуточный продукт при производстве хлопкового масла [11].

Для понижения температуры замерзания в качестве растворителя применяются дизельное топливо и керосин. Результаты экспериментов по влиянию растворителя на температуру замерзания ингибирующей композиции показаны в табл. 2 [11].

Таблица 2

Температура замерзания госсипольной смолы при различных концентрациях
Table 2. Freezing point of gossypol resin at various concentrations

№	Растворитель	Соотношение реагента с растворителем	Температура замерзания, °С
1	Дизельное топливо	1:1	-14
		1:2	-16
		1:3	-18
2	Керосин	1:1	-15
		1:2	-18
		1:3	-25

Как видно из таблицы, при увеличении количества растворителя уменьшается температура замерзания ингибирующей композиции. Наилучший эффект достигался при соотношении 1:3 госсипольной смолы с керосином в качестве растворителя.

Исследования скорости массопереноса водорода проводились при комнатной температуре по методике [23]. Использовалась впервые предложенная автором двухкамерная ячейка, разделенная стальной мембраной толщиной 0,3 мм и площадью 3,63 см². В поляризационную часть ячейки вводился рабочий раствор, в диффузионную – точно фиксированный объем титрованного 0,01 раствора перманганата калия (40 мл).

Продолжительность опытов составляла 2 ч при потенциале коррозии. Количество продиффундировавшего через мембрану водорода пересчитывали на электрические единицы (i_H). Для количественной оценки действия ингибиторов был использован коэффициент твердофазной диффузии:

$$\gamma_H = i_{0,H}/i_H \quad (8)$$

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

Помимо метода оценки влияния ингибитора на наводороживание по величине γ_H , изучена его способность сохранять пластичность стали после экспозиции в ингибированных растворах. Последняя оценивалась по числу перегибов до разрушения ленточных образцов пружинной стали Ст3 после их выдержки в фоновом электролите без (n_0) и с добавкой ингибитора ($n_{инг}$) в течение 24 ч. Эффективность ингибиторов в данном случае оценивалась по формуле

$$\beta = n_{инг}/n_0 \quad (9)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гравиметрические испытания. При введении комбинированного ингибитора в исследуемые растворы во всех случаях наблюдается снижение скорости коррозии и рост защитного эффекта с увеличением его концентрации. С увеличением продолжительности эксперимента скорость коррозии снижается как в ингибированных, так и в не ингибированных растворах, что наблюдалось и в работах [23-29]. Это свидетельствует о защитном действии формирующейся на поверхности электрода пленки продуктов коррозии, экранирующих поверхность металла.

Наиболее значительное понижение скорости коррозии в средах, содержащих сероводород или углекислый газ, наблюдается в течение первого часа после начала эксперимента. Видимо, в этот период формирование карбонатных и полисульфидных поверхностных пленок, обладающих защитной способностью, происходит наиболее интенсивно. Введение исследуемого комбинированного ингибитора также приводит к снижению скорости коррозии.

Скорости коррозии стали выше в растворах, содержащих одновременно H_2S и CO_2 , чем в присутствии только H_2S в той же концентрации. Очевидно, это обусловлено подкислением среды в присутствии углекислого газа.

Результаты исследования влияния комбинированного ингибитора (госсипольная смола + МАРЗА) приведены в табл. 3 и 4.

Как видно из приведенных данных, комбинированный ингибитор эффективно защищает металл от коррозии в пластовой воде с нефтью, содержащей сероводород и углекислый газ. Защитный эффект (Z , %) от применения комбинированного ингибитора в агрессивной среде при использовании в качестве растворителя керосина колеблется в пределах 75-99%, а дизельного топлива – 80-100%.

Бактерицидные свойства комбинированного ингибитора по отношению к сульфатредуцирующими бактериями исследовали в питательной среде Постгейта-«Б» (табл. 1). Для исследования использовали два вида сульфатредуцирующих бактерий под названием: *Desulfovibriodesulfuricans* и *Desulfomicrobium*.

Исследование бактерицидных свойств комбинированного ингибитора показало, что он эффективно подавляет рост числа сульфатредуцирующих бактерий в питательной среде Постгейта, т.е. в наиболее комфортных условиях для их развития и жизнедеятельности, так как после введения комбинированного ингибитора и повышения его концентрации в среде Постгейта снижается

численность сульфатредуцирующих бактерий обоих типов (рис. 1, 2).

Таблица 3

Скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект комбинированного ингибитора (госсипольная смола (ГС):МАРЗА=1:1) в среде МІ, содержащей H_2S (400 мг/л) и CO_2 (1 атм.) (растворитель – дизельное топливо). Продолжительность эксперимента 24 ч
Table 3. The corrosion rate of St3 steel and the protective effect of the combined inhibitor (gossypol resin (HS):MARZA=1:1) in MI medium containing H_2S (400 mg/l) and CO_2 (1 atm.) (solvent - diesel fuel). The duration of the experiment is 24 h

№	Концентрация ингибитора, мг/л	Среда	K , г/м ² ч	γ	Z , %
1	2	3	4	5	6
1	0,00	H_2S	4,80	-	-
	50		0,95	5,05	80
	70		0,62	7,4	87
	100		0,09	53,33	98
2	0,00	CO_2	4,48	-	-
	50		1,07	4,18	76
	70		0,67	6,68	85
	100		0,18	24,88	96
3	0,00	$H_2S + CO_2$	4,92	-	-
	50		0,53	9,28	89
	70		0,16	30,75	97
	100		0,08	61,50	98

Таблица 4

Скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект комбинированного ингибитора (госсипольная смола (ГС):МАРЗА=1:1) в среде МІ, содержащей H_2S (400 мг/л) и CO_2 (1 атм.) (растворитель – керосин).

Продолжительность эксперимента 24 ч
Table 4. The corrosion rate of St3 steel and the protective effect of the combined inhibitor (gossypol resin (HS):MARZA=1:1) in MI medium containing H_2S (400 mg/l) and CO_2 (1 atm.) (Solvent - kerosene). The duration of the experiment is 24 h

№	Концентрация ингибитора, мг/л	Среда	K , г/м ² ч	γ	Z , %
1	2	3	4	5	6
1	0,00	H_2S	4,80	-	-
	50		1,19	4,03	75
	70		0,67	7,16	86
	100		0,14	34,28	97
2	0,00	CO_2	4,48	-	-
	50		1,34	3,34	70
	70		0,80	5,60	82
	100		0,27	16,59	94
3	0,00	$H_2S + CO_2$	4,92	-	-
	50		0,66	7,45	86
	70		0,37	13,29	92
	100		0,05	98,40	99

Как видно из рис. 1, при изменении концентрации комбинированного ингибитора от 50 до 120 мг/л, уже в первые сутки коэффициент подавления числа клеток (N) *Desulfovibriodesulfuricans* возрастает с 10 до 50% (рис. 1), а для *Desulfomicrobium* не превышает 40% (рис. 2).

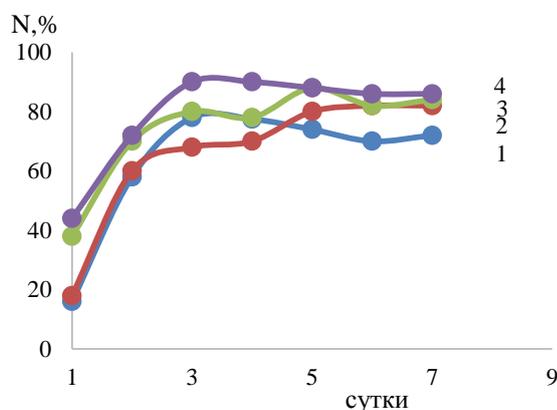


Рис. 1. Величина коэффициента подавления численности N (%) бактериальных клеток *Desulfovibriodesulfuricans* в питательной среде Постгейта–«Б» при внесении комбинированного ингибитора в концентрации, мг/л: 1 - 50; 2 - 70; 3 - 100; 4 - 120
Fig. 1. The value of the coefficient of suppression of the number N (%) of *Desulfovibriodesulfuricans* bacterial cells in the Postgate – “B” nutrient medium when a combined inhibitor is introduced in a concentration, mg / l: 1 - 50; 2 to 70; 3 to 100; 4 - 120

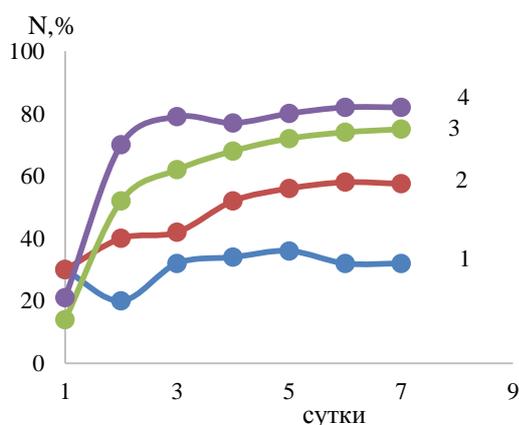


Рис. 2. Величина коэффициента подавления численности N (%) бактериальных клеток *Desulfomicrobium* в питательной среде Постгейта–«Б» при внесении комбинированного ингибитора в концентрации, мг/л: 1 - 50; 2 - 70; 3 - 100; 4 - 120
Fig. 2. The value of the coefficient of suppression of the number N (%) of *Desulfomicrobium* bacterial cells in the Postgate-“B” nutrient medium when a combined inhibitor was introduced in a concentration, mg / l: 1 - 50; 2 to 70; 3 to 100; 4 - 120

На 3 сут коэффициент подавления числа клеток СРБ, в первом случае, достигает 94% при концентрации ингибитора 120 мг/л и сохраняет это значение в течение остальных суток до завершения жизненного цикла сульфатредуцирующих бактерий на 7 сут.

Во втором случае (рис. 2), коэффициент подавления числа клеток СРБ достигает 85% на

3 сут при той же концентрации комбинированного ингибитора и увеличивается до 97% на 6 и 7 сут. Если в первом случае (рис. 1) при концентрации ингибитора 70 мг/л на 5-7 сут достигается практически такая же величина коэффициента подавления числа клеток СРБ, что и при концентрации 120 мг/л, то во втором случае величина N достигает 86% на 7 сут.

Таким образом, исследуемый комбинированный ингибитор в первые трое суток более эффективно подавляет число клеток сульфатредуцирующих бактерий *Desulfovibriodesulfuricans*, чем *Desulfomicrobium*, а к концу жизненного цикла бактерий величины коэффициента подавления числа клеток СРБ в обоих случаях близки при концентрации ингибитора 120 мг/л. Однако, практически такая же величина коэффициента подавления числа клеток СРБ достигается для *Desulfomicrobium*. Она остается на 10% ниже, чем при концентрации ингибитора 120 мг/л (рис. 1 и 2).

Степень подавления продуцирования H_2S (S , %) (рис. 3) сульфатредуцирующими бактериями *Desulfovibriodesulfuricans* при концентрации комбинированного ингибитора 120 мг/л оказывается практически одинаковой на 5-7 сут и близка к 97%. Для *Desulfomicrobium* (рис. 4) такая же величина S достигается на 5 сут, увеличиваясь до 99% на 7 сут при концентрации ингибитора 120 мг/л или до 90% при концентрации 100 мг/л. Однако, на 3 сут более эффективно подавляется продуцирование сероводорода бактериями *Desulfovibriodesulfuricans* ($S = 95\%$), чем *Desulfomicrobium* ($S = 85\%$) при тех же концентрациях комбинированного ингибитора.

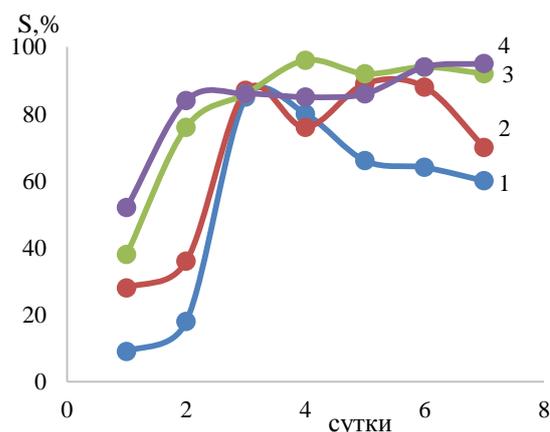


Рис. 3. Степень подавления жизнедеятельности бактерий *Desulfovibriodesulfuricans* в питательной среде Постгейта – «Б» в присутствии комбинированного ингибитора мг/л: в концентрации 1-50; 2-70; 3-100; 4-120
Fig. 3. The degree of suppression of the vital activity of *Desulfovibriodesulfuricans* bacteria in Postgate - “B” nutrient medium in the presence of a combined mg / l inhibitor: at a concentration of 1-50; 2-70; 3-100; 4-120

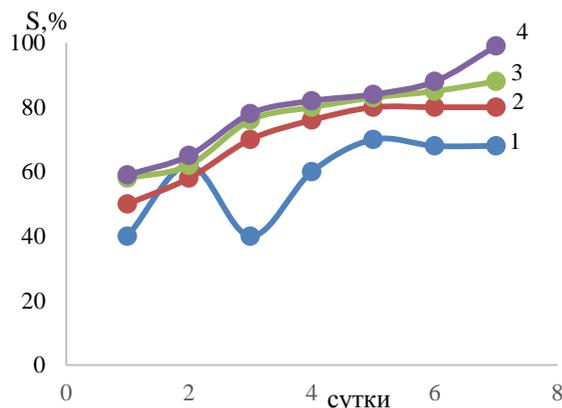


Рис. 4. Степень подавления жизнедеятельности бактерий *Desulfomicrobium* в питательной среде Постгейта –«Б» в присутствии комбинированного ингибитора мг/л: в концентрации 1-50; 2-70; 3-100; 4-120

Fig. 4. The degree of suppression of the vital activity of *Desulfomicrobium* bacteria in the Postgate - "B" nutrient medium in the presence of a combined inhibitor mg / l: at a concentration of 1-50; 2-70; 3-100; 4-120

Таким образом, комбинированный ингибитор эффективнее подавляет продуцирование сероводорода на 3 сут в первом случае, но характеризуется более низкой величиной степени подавления продуцирования сероводорода к окончанию цикла жизнедеятельности бактерий, чем во втором.

Итак, комбинированный ингибитор в питательной среде Постгейта-«Б» в присутствии сульфатредуцирующих бактерий *Desulfovibrio desulfuricans* и *Desulfomicrobium* снижает количество биогенного сероводорода, но не останавливает процесс сульфат редукции полностью. Очевидно, что комбинированный ингибитор, препятствуя размножению СРБ в питательной среде, не может полностью прекратить процессы их метаболизма.

При исследовании диффузии водорода через стальную мембрану (табл. 5) подтверждены известные данные [30] о стимулирующем действии сероводорода. Комбинированный ингибитор наиболее эффективно замедляет диффузию водорода в среде МІ без добавок, при введении H_2S и CO_2 совместно и раздельно, γ_H становится значительно ниже.

Целесообразно сопоставить эффект диффузии водорода через стальную мембрану с сохранением пластичности стали в ингибированных растворах. Величины коэффициента β , приведенные в табл. 6, свидетельствуют о том, что комбинированный ингибитор способствует улучшению пластичных свойств стали по сравнению с неингибированными растворами [23].

Таблица 5

Коэффициент торможения диффузии водорода через стальную мембрану исследуемым комбинированным ингибитором по данным двухчасовых испытаний
Table 5. The coefficient of inhibition of hydrogen diffusion through the steel membrane by the investigated combined inhibitor served two-hour tests

Концентрация ингибитора, мг/л	γ_H в среде МІ			
	Без добавок	H_2S , 400 мг/л	CO_2 , 10^5 Па	H_2S+CO_2
3,0	2,3	2,5	3,9	2,4
5,0	2,7	2,7	6,0	4,4
7,0	6,2	10,1	8,7	10,3
10,0	14,2	15,4	13,9	12,0

Таблица 6

Влияние комбинированного ингибитора на коэффициент повышения пластичности стали Ст3 по сравнению с неингибированными растворами по данным суточных испытаний в исследуемых средах.
Table 6. The effect of the combined inhibitor on the coefficient of plasticity increase of steel St3 in comparison with non-inhibited solutions according to daily tests in the studied environments

Концентрация ингибитора, мг/л	Коэффициент β (%) после испытаний в среде МІ		
	H_2S , 400 мг/л	CO_2 , 10^5 Па	H_2S+CO_2
3,0	28	44	25
5,0	25	40	22
7,0	23	38	19
10,0	8	36	12

Присутствие углекислого газа с сероводородом несколько снижает наблюдаемый эффект. При концентрации 100 мг/л комбинированный ингибитор весьма эффективно воздействует в присутствии CO_2 , а введение помимо этого H_2S заметно ухудшает картину. Приведенные данные свидетельствуют о существовании корреляции между торможением проникновения H_2 в металл и сохранением его пластических свойств в присутствии ингибитора, как это показано в [31, 32].

ВЫВОДЫ

Впервые методами гравиметрических испытаний исследованы защитные свойства многофункционального комбинированного ингибитора в средах, имитирующих пластовые воды нефтяных месторождений. Установлено, что защитный эффект комбинированного ингибитора ГС:МАРЗА = 1:1 в средах, содержащих сероводород и углекислый газ раздельно и совместно, при использовании в качестве растворителя дизельного топлива колеблется в пределах 76-98, а при использовании керосина – 70-99%.

Исследуемый комбинированный ингибитор вызывает торможение диффузии водорода в стали Ст3 в среде МН, насыщенной H₂S и CO₂ раздельно и совместно, а также способствует сохранению пластичных свойств стали Ст3 после экспозиции в растворах по сравнению с неингибированными средами.

Исследованы бактерицидные свойства комбинированного ингибитора по отношению к двум видам *Desulfovibriodesulfuricans* и *Desulfomicrobium* сульфатредуцирующих бактерий. Оценено влияние комбинированного ингибитора на численность бактериальных клеток и образование серо-

водорода в питательной среде Постгейта-«Б». Показано, что комбинированный ингибитор проявляет бактериостатическое действие по отношению к сульфатредуцирующим бактериям *Desulfovibriodesulfuricans* и *Desulfomicrobium*.

Выявлено, что степень подавления численности микроорганизмов *Desulfovibriodesulfuricans* при концентрации комбинированного ингибитора 100 мг/л выше, чем *Desulfomicrobium*. В последнем случае для достижения такого эффекта необходимая концентрация комбинированного ингибитора составляет 120 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2002. 336 с.
2. Плотникова М.Д., Шейн А.Б. Ингибирование коррозии малоуглеродистой стали в кислых и нейтральных средах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 35-40.
3. Меньшиков И.А., Шейн А.Б. Защита от коррозии малоуглеродистой стали в кислых средах ингибиторами серии СОЛИНГ. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 70-73. DOI: 10.6060/tcct.20165902.5265.
4. Меньшиков И.А., Шейн А.Б. Защитные свойства ингибиторов серии СОЛИНГ в кислых сероводородсодержащих средах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 91 -98. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5703.
5. Morris W. Foster rase, ethnicity and genomics social classifications as proxies of biological heterogeneity genome res. *Microbiol.* 2002. V. 12. P. 844-850. DOI: 10.1101/gr.99202.
6. Гурбанов Г.Р., Маммады С.М. Борьба с коррозией нефтегазопромыслового оборудования в условиях бактериального заражения. *Мировая наука*. 2018. № 6(15). С. 158-163.
7. Киченко С.Б. Использование стандарта НИАК МР 01-75 для оценки коррозионной активности кислых сред с точки зрения их возможного влияния на растрескивание углеродистых и низколегированных сталей. *Практика противокорроз. защиты*. 2011. № 4(62). С. 48-58.
8. Уорф Р.А. Оценка коррозионной активности сред Салымских нефтяных месторождений с точки зрения возможности вызывать сульфидное растрескивание промышленных трубопроводов и оборудования. *Практика противокорроз. защиты*. 2012. № 1(63). С. 42-49.
9. Киченко А.Б. О воздействии водорода на сталь при сероводородной коррозии и приближенной оценке величины давления водорода, вызывающего повреждение мягких сталей путем ВИР. *Практика противокорроз. защиты*. 2003. № 3(29). С. 28-37.
10. Вагапов Р.К. Ингибирование наводороживания стали в сероводородсодержащих средах основаниями Шиффа. *Защита металлов*. 2002. Т. 38. № 1. С. 32-37.
11. Гурбанов Г.Р., Абдуллаева З.А. Исследование многофункционального комбинированного ингибитора для нефтегазовой промышленности. *Практика противокорроз. защиты*. 2018. № 2 (88). С. 16-20.
1. Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and corrosion protection. M.: FIZMATLIT. 2002. 336 p. (in Russian).
2. Plotnikova M.D., Shein A.B. Inhibition of corrosion of mild steel in acidic and neutral environments. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 3. P. 35-40 (in Russian)
3. Menshikov I.A., Shein A.B. Low corrosion protection carbon steel in acidic environments inhibitors of series SOLING. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 2. P. 70-73 (in Russian).
4. Menshikov I.A., Shein A.B. Protective properties of series solingors in acid hydrogen sulfide-containing environments.// *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 91 -98 (in Russian). DOI: 10.6060 / ivkkt.20186107.5703.
5. Morris W. Foster rase, ethnicity and genomics social classifications as proxies of biological heterogeneity genome res. *Microbiol.* 2002. V. 12. P. 844-850. DOI: 10.1101/gr.99202.
6. Gurbanov G.R., Mammadly S.M. Fight against corrosion of oil and gas industrial equipment in conditions of bacterial infection. *Mirovaya Nauka*. 2018. № 6 (15). P. 158-163 (in Russian).
7. Kichenko S.B. Using the standard NIAK MP 01-75 to assess the corrosivity of acidic media from the point of view of their possible effect on the cracking of carbon and low-alloy steels. *Praktika Protivokor. Zashchity*. 2011. N 4 (62). P. 48-58 (in Russian).
8. Whorf R.A. Evaluation of the corrosivity of Salym oil fields from the point of view of the ability to cause sulphide cracking of field pipelines and equipment. *Praktika Protivokorroz. Zashchity*. 2012. N 1 (63). P. 42-49 (in Russian).
9. Kichenko A.B. On the effect of hydrogen on steel in hydrogen sulfide corrosion and an approximate assessment of the value of hydrogen pressure causing damage to mild steel by VIR. *Praktika Protivokorroz. Zashchity*. 2003. N 3 (29). P. 28-37 (in Russian).
10. Vagapov R.K. Inhibition of hydrogenation of steel in hydrogen sulfide-containing media by Schiff bases. *Zashchita Metallov*. 2002. V. 38. N 1. P. 32 - 37 (in Russian).
11. Gurbanov G.R., Abdullaeva Z.A. Study of a multifunctional combined inhibitor for the oil and gas industry. *Praktika Protivokorroz. Zashchity*. 2017. N 2 (88). P. 16-20 (in Russian).

12. **Меньшиков И.А., Лукьянова Н.В., Шейн А.Б.** Защита стали от коррозии в кислых средах ингибиторами «солинг» при повышенных температурах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 4. С. 103-110. DOI: 10.6060/ivkkt20186100.5724.
13. **Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И., Томин В.П.** Ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали в мягких водах анавидином. *Коррозия: материалы, защита.* 2007. № 4. С. 18-23.
14. **Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Ибатуллин К.А., Олейник С.В.** Летучий ингибитор углекислотной коррозии сталей. *Защита металлов.* 2000. Т. 36. № 3. С. 266-270.
15. **Меньшиков И.А., Шейн А.Б.** Защита от коррозии малоуглеродистой сталей в кислых средах ингибиторами серии солинг. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 70-73. DOI: 10.6060/tcct.20165902.5265.
16. **Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Предеин А.Н., Беляев С.В.** Кинетика коррозии стали марки Ст3 в пенообразователе для пожаротушения ПО-6ЦГ. Электрохимическое исследование. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 30-36. DOI: 10.6060/tcct.20186101.5666.
17. **Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б., Маммадлы С.М.** Исследование защитных свойств универсального ингибитора коррозии для нефтегазовой промышленности. *Практика противокорроз. защиты.* 2019. Т. 24. № 1. С. 29-48. DOI: 10.31615/j.corros.prot.2019.91.1-3.
18. **Цыганкова Л.Е.** Ингибирование коррозии и наводороживания углеродистой стали в H₂S и CO₂ содержащей среде. *Коррозия: материалы, защита.* 2008. № 2. С. 26-30.
19. **Цыганкова Л.Е., Ким Я.Р., Кичигин В.И., Вигдорович В.И.** Исследование ингибирования коррозии и проникновение водорода в сталь в имитатах пластовых вод. *Практика противокорроз. защиты.* 2005. № 4(38). С. 29-38.
20. **Мираламов Г.Ф., Гурбанова Г.Р., Маммадлы С.М., Гасымзада А.В.** Лабораторные исследования нового ингибитора для предотвращения коррозии нефтепромыслового оборудования. *Вестн. Азербайджан. Инженер. Акад.* 2019. Т. 11. № 1. С. 61-70.
21. **Postgate J.R.** The sulphate reducing bacteria. Cambridge: Cambridge University Press. 1984. 9/1208.
22. **Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б., Маммадлы С.М.** Исследования влияния ингибитор-бактерицида для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования. *Азербайджан. нефт. хоз-во.* 2019. № 2. С. 38-42.
23. **Кардаш Н.В.** Методика определения водорода, диффундирующего через стальную мембрану. *Защита металлов.* 1995. Т. 31. С. 441-444.
24. **Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И., Протасон А.С.** Исследование адсорбции ингибитора коррозии и симуляторы наводороживания стали методом импедансной спектроскопии. *Коррозия: материалы, защита.* 2010. № 11. С. 21-28.
25. **Цыганкова Л.Е., Иванишенков С.С., Кичигин В.И.** Изучение ингибирования коррозии углеродистой стали и имитате пластовой воды методом импедансной спектроскопии. *Конденсир. среды и межфаз. границы.* 2006. Т. 8. № 2. С. 105-111.
26. **Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Kichigin V.I., Kuznetsova E.G.** Inhibition of carbon steel corrosion in media with H₂S studied by impedance spectroscopy method. *Surf. Interf. Anal.* 2008. V. 40 N 3-4. P. 303-306.
12. **Menshikov I.A., Lukyanova N.V., Shein A.B.** Protection of steel from corrosion in acidic media at elevated temperatures by “soling” series inhibitors. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 4. P. 103-110 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt20186100.5724.
13. **Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I., Tomin V.P.** Inhibition of corrosion mild steel in soft waters with anavidin. *Korroziya: Mater, Zashchita.* 2007. N 4. P. 18-23 (in Russian).
14. **Kuznetsov Yu.I., Andreev N.N., Ibatullin K.A., Oleynik S.V.** Volatile carbon dioxide corrosion inhibitor of steel. *Zashchita Metallov.* 2000. V. 36. N 3. P. 266-270 (in Russian).
15. **Menshikov I.A., Shein A.B.** Corrosion protection of low-carbon steel in acidic media by inhibitors of soling-series. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 2. P. 70-73 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165902.5265.
16. **Grishina E.P., Kudryakova N.O., Predein A.N., Belyaev S.V.** Kinetics of corrosion of steel St3 in PO-6CT foaming agent for fire extinguishing. Electrochemical investigation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 30-36 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186101.5666.
17. **Gurbanov G.R., Adygezalova M.B., Mammadly S.M.** Study of the protective properties of a universal corrosion inhibitor for the oil and gas industry. *Praktika Protivokorrozi. Zashchity.* 2019. V. 24. N 1. P. 29-48 (in Russian). DOI: 10.31615/j.corros.prot.2019.91.1-3.17.
18. **Tsygankova L.E.** Inhibition of corrosion and hydrogenation of carbon steel in H₂S and CO₂ containing medium. *Korroziya: Mater., Zashchita.* 2008. N 2. P. 26-30 (in Russian).
19. **Tsygankova L.E., Kim Ya.R., Kichigin V.I., Vigdorovich V.I.** Investigation of corrosion inhibition and the penetration of hydrogen into steel in formation water simulants. *Praktika Protivokorrozi. Zashchity.* 2005. N 4 (38). P. 29-38 (in Russian).
20. **Miralamov G.F., Gurbanova G.R., Mammadly S.M., Gasimzada A.V.** Laboratory research of new inhibitor for prevention of corrosion of the oil field equipment. *Vestn. Azerbadzhan. Inzhener. Akad.* 2019. V. 11. N 1. P. 61 -70 (in Russian).
21. **Postgate J.R.** The sulphate reducing bacteria. Cambridge: Cambridge University Press. 1984. 9/1208.
22. **Gurbanov G.R., Adygezalova M.B., Mammadli S.M.** Investigations of the effect of inhibitor-bactericide for oil field equipment corrosion protection. *Azerbadzhan. Neft. Khoz-vo.* 2019. N 2. P. 38-42 (in Russian).
23. **Kardash N.** Method for determination of hydrogen diffusing through a steel membrane. *Zashchita Metallov.* 1995. V. 31. P. 441-444 (in Russian).
24. **Tsygankova L.E., Kichigin V.I., Protason A.S.** Investigation of corrosion inhibitor adsorption and steel hydrogenation simulators using impedance spectroscopy. *Korroziya: Mater. Zashchita.* 2010. N 11. P. 21-28 (in Russian).
25. **Tsygankova L.E., Ivanishenkov S.S., Kichigin V.I.** The study of the inhibition of carbon steel corrosion and simulated formation water using impedance spectroscopy. *Kondensir. Sredy Mezhfazn. Granitsy.* 2006. V. 8. N 2. P. 105-111 (in Russian).
26. **Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Kichigin V.I., Kuznetsova E.G.** Inhibition of carbon steel corrosion in media with H₂S studied by impedance spectroscopy method. *Surf. Interf. Anal.* 2008. V. 40 N 3-4. P. 303-306.

27. Дубинская Е.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Ингибиторная защита стали в сероводородных средах. *Вестн. ТГУ*. 2013. Т. 18. Вып. 5 С. 2814-2820.
28. Цыганкова Л.Е., Можаров А.В., Иванищенко С.С., Косьяненко Е.С., Болдырев А.В. Антикоррозионная защита стали продуктами полимеризации аминокамидов в углекислотных и сероводородных средах. *Практика противокорроз. защиты*. 2003. 2 (28). С. 25-29.
29. Цыганкова Л.Е., Можаров А.В., Иванищенко С.С., Косьяненко Е.С. Фенольные основания Манниха как ингибитора коррозии и наводороживания стали в солянокислых средах, содержащих H₂S и CO₂. *Практика противокорроз. защиты*. 2006. № 2 (40). С. 49-60.
30. Цыганкова Л.Е., Кузнецова Е.Г. Противокоррозионная защита углеродистой стали в имитате пластовой воды в присутствии H₂S и CO₂. *Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и технич. науки*. 2007. Т. 12. Вып. 5. С. 585-589.
31. Вигдорович В.И., Федоров В.А., Аленкин А.В. Влияние пиридиновых оснований на диффузию водорода через мембрану и разрушение углеродистой стали при растяжении изгибе в условиях сероводородной коррозии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 1. С. 91-93.
32. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Loktionov N.V., Shel N.V. Passivation of carbon steel in the neutral chloride media by the inhibited compositions on base of normal alkanes. Book of abstracts of Eurocorr. Maastricht. 2006. P. 190.
27. Dubinskaya E.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Inhibitory protection of steel in hydrogen sulfide environments. *Vestn. TGU*. 2013. V. 18. N 5. P. 2814-2820 (in Russian).
28. Tsygankova L.E., Mozharov A.V., Ivanishchenkov S.S., Kosyanenko E.S., Boldyrev A.V. Anticorrosive protection of steel products of polymerization of aminoamides in carbon dioxide and hydrogen sulfide environments. *Praktika Protivokorroz. Zashchity*. 2003. N 2 (28). P. 25-29 (in Russian).
29. Tsygankova L.E., Mozharov A.V., Ivanishchenkov S.S., Kosyanenko E.S. Phenolic bases of Mannich as inhibitors of corrosion and hydrogenation of steel in hydrochloric acid environments containing H₂S and CO₂. *Praktika Protivokorroz. Zashchity*. 2006. N 2 (40). P. 49-60 (in Russian).
30. Tsygankova, L.E., Kuznetsova, E.G. Anticorrosive protection of carbon steel in the reservoir water imitate in the presence of H₂S and CO₂. *Vestn. Tambov. Un-ta. Ser. Estestv. Tekhnich. Nauki*. 2007. V. 12. N 5. P. 585-589 (in Russian).
31. Vigdorovich V.I., Fedorov V.A., Alenkin A.V. The influence of pyridine bases on the diffusion of hydrogen through the membrane and the destruction of carbon steel during stretching and bending under hydrogen sulfide corrosion conditions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. V. 49. N 1. P. 91-93 (in Russian).
32. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Loktionov N.V., Shel N.V. Passivation of carbon steel in the neutral chloride media by the inhibited compositions on base of normal alkanes. Book of abstracts of Eurocorr. Maastricht. 2006. P. 190.

Поступила в редакцию 17.05.2019
Принята к опубликованию 08.07.2020

Received 17.05.2019
Accepted 08.07.2020