

# Исследование диффузионных свойств ингибиторов коррозии в условиях наличия отложений на поверхности металла

Валекжанин И.В.<sup>1</sup>, Карачевский Д.Ю.<sup>1,2</sup>, В.В. Носов<sup>1</sup>, Никонорова А.А.<sup>3</sup>, Ситдилов В.Д.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Уфимский филиал ООО «РН-Проектирование Добыча» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Уфа, Россия; <sup>2</sup>Уфимский Институт химии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия;

<sup>3</sup>ИХТИ УГНТУ в г. Стерлитамаке, Стерлитамаке, Россия; <sup>4</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия  
valekzhaniniv@rn-pd-ufa.rosneft.ru

## Аннотация

Основная цель работы — количественная оценка влияния минералогического состава отложений, толщины слоя, температуры и концентрации на эффективность транспорта ингибитора коррозии (ИК) для оптимизации защиты промышленного оборудования. Проведенный анализ показал, что фазовый состав отложений определяет как диффузионную доступность, так и адсорбционную емкость среды по отношению к ингибирующим компонентам. Наиболее значимыми фазами являются гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), пирит ( $\text{FeS}_2$ ) и сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ), каждый из которых проявляет принципиально различное поведение в зависимости от своей кристаллической морфологии и химической природы поверхности.

Гематит в исследуемых отложениях присутствует преимущественно в виде рыхлых поликристаллических агрегатов с высокоразвитой пористостью. Данная морфология обуславливает максимальную диффузионную проницаемость: за 72 ч при 25 °С через слой отложения проникает 13,6 % введенного ИК. Потери на адсорбцию минимальны и составляют лишь 11,9 %, что свидетельствует о преобладании слабых физических взаимодействий между ИК и поверхностью оксида железа (III).

Пирит ( $\text{FeS}_2$ ) выступает в роли критического диффузионного барьера: степень проникновения ИК не превышает 3,1 % за тот же временной интервал. Одновременно зафиксированы рекордно высокие адсорбционные потери — 58,1 %. Такое поведение обусловлено высокой кристаллической плотностью пиритовых зерен и наличием на поверхности активных центров, способных к необратимому хемосорбционному связыванию молекул ингибиторов.

Сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ) демонстрирует промежуточные характеристики: проницаемость составляет 5,0 %, а адсорбционные потери — 35,1 %.

Нагрев до 80 °С повышает эффективность транспорта ИК на: +149 % для гематита, +432 % для пирита, +347 % для сидерита. При этом одновременно снижаются адсорбционные потери в 2–6 раз. Увеличение толщины отложений до 3 мм снижает проникновение ингибитора коррозии: в 6 раз для гематита, в 60 раз для пирита, в 6 раз для сидерита, с параллельным ростом адсорбционных потерь до 90 % для пирита. Относительные доли проникшего сквозь и адсорбированного на минеральных отложениях ингибитора коррозии не зависят от начальной концентрации (10–500 мг/л), что упрощает прогнозирование скорости коррозии под отложениями. Результаты обеспечивают научную основу для проектирования систем ингибирования коррозии в нефтегазовом оборудовании.

## Материалы и методы

В качестве модельных минеральных фаз использованы синтетические гематит, пирит и сидерит. Исследуемый ингибитор коррозии (ИК) представлял собой промышленный реагент на основе алкилимидазолина. Эксперименты по оценке адсорбции и диффузии ИК сквозь слой отложений проводились с использованием вертикальной двухкамерной диффузионной ячейки из ПТФЭ. Варьируемыми параметрами выступали температура среды (20–80 °С), толщина слоя минералов (0,5–3 мм) и начальная

концентрация ИК (10–800 мг/л). Количественное определение концентрации ИК до и после диффузии осуществляли экстракционно-спектрофотометрическим методом с применением красителя «метилоранжевый».

## Ключевые слова

коррозия под минеральными отложениями, диффузия, ингибирование, адсорбция

## Для цитирования

Валекжанин И.В., Карачевский Д.Ю., Носов В.В., Никонорова А.А., Ситдилов В.Д. Исследование диффузионных свойств ингибиторов коррозии в условиях наличия отложений на поверхности металла // Экспозиция Нефть Газ. 2026. № 5. С. 64–75.

DOI: 10.24412/2076-6785-2026-5-64-75

Поступила в редакцию: 23.06.2026

## CORROSION

UDC 620.197.3 | Original Paper

## Study of the diffusion properties of corrosion inhibitors under conditions of deposits on the metal surface

Valekzhanin I.V.<sup>1</sup>, Karachevsky D.Yu.<sup>1,2</sup>, Nosov V.V.<sup>1</sup>, Nikonorova A.A.<sup>3</sup>, Sitdikov V.D.<sup>1,4</sup>

Ufa Branch “RN-Upstream design” LLC (Company of Rosneft Group), Ufa, Russia; <sup>2</sup>Ufa Institute of Chemistry — a separate structural unit of the Federal State Budgetary Scientific Institution of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia; <sup>3</sup>IHTI UGNTU in Sterlitamak, Sterlitamak, Russia;

<sup>4</sup>Institute of Molecular and Crystal Physics of the Ufa Scientific Center of the RAS, Ufa, Russia  
valekzhaniniv@rn-pd-ufa.rosneft.ru

## Abstract

The main objective of the work is a quantitative assessment of the influence of the mineralogical composition of deposits, layer thickness, temperature, and concentration on the transport efficiency of a corrosion inhibitor (CI) to optimize the protection of industrial equipment. The conducted analysis showed that the phase composition of deposits determines both the diffusion availability and the adsorption capacity of the

medium regarding inhibiting components. The most significant phases are hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), and siderite ( $\text{FeCO}_3$ ), each of which exhibits fundamentally different behavior depending on its crystalline morphology and surface chemical nature.

Hematite in the studied deposits is present predominantly as loose polycrystalline aggregates with highly developed porosity. This morphology provides maximum diffusion permeability: 13,6 % of the introduced CI penetrates through the deposit layer in 72 hours at 25 °C. Adsorption losses are minimal, amounting to only 11,9 %, indicating the predominance of weak physical interactions between the CI and the iron (III) oxide surface. Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) acts as a critical diffusion barrier: the degree of CI penetration does not exceed 3,1 % over the same time interval. At the same time, record-high adsorption losses of 58.1% were recorded. This behavior is due to the high crystalline density of pyrite grains and the presence of active centers on the surface capable of irreversible chemisorption binding of inhibitor molecules.

Siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) exhibits intermediate characteristics: permeability is 5,0%, and adsorption losses are 35,1%.

Heating to 80°C increases the CI transport efficiency by: +149 % for hematite, +432 % for pyrite, +347 % for siderite. At the same time, adsorption losses decrease by 2–6 times. Increasing the deposit thickness to 3 mm reduces the corrosion inhibitor penetration: 6 times for hematite, 60 times for pyrite, 6 times for siderite, with a parallel increase in adsorption losses up to 90 % for pyrite. The relative fractions of the CI that penetrated through and adsorbed on mineral deposits do not depend on the initial concentration (10–500 mg/l), which simplifies the prediction of the corrosion rate under deposits. The results provide a scientific basis for designing corrosion inhibition systems in oil and gas equipment.

## Materials and Methods

Synthetic hematite, pyrite, and siderite were used as model mineral phases. The studied corrosion inhibitor (CI) was an industrial alkylimidazoline-based reagent. Experiments to evaluate CI adsorption and diffusion through the deposit layer were conducted using a vertical two-chamber PTFE diffusion cell. The varied parameters included medium temperature (20–80 °C), mineral layer thickness (0,5–3 mm), and initial CI concentration (10–800 mg/l). The quantitative determination of the CI concentration before and after diffusion was

performed by an extraction-spectrophotometric method using a “methyl orange” dye.

## Keywords

corrosion under mineral deposits, diffusion, inhibition, adsorption, imidazoline, hematite, pyrite, siderite

## For citation

Valekzhanin I.V., Karachevsky D.Yu., Nosov V.V., Nikonorova A.A., Sitdikov V.D. Study of the diffusion properties of corrosion inhibitors under conditions of deposits on the metal surface. Exposition Oil Gas, 2026, issue 5, P. 64–75. (In Russ). DOI: 10.24412/2076-6785-2026-5-64-75

Received: 23.06.2026

## Введение

В сфере нефтегазовой промышленности коррозия металлических конструкций может привести к утрате их функциональных характеристик, что требует применения эффективных методов защиты.

Коррозионные процессы в воде, могут проявляться в различных формах, таких как разрушение поверхности металла под воздействием углекислого газа, сероводорода или кислорода.

В результате этих процессов образуются продукты коррозии, такие как карбонаты железа ( $\text{Fe}_2\text{CO}_3$ ), сульфиды железа ( $\text{FeS}_2$ ) и оксиды железа ( $\text{FeO}$ ) [1, 2]. Пирит, наиболее устойчивая форма железа, образуется в среде сероводорода [3, 4], в то время как сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ) [5] является предпочтительным продуктом коррозии в среде углекислого газа.

Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — пространственные продукты окисления железа в условиях воздействия кислорода [6, 7].

В процессе нефтедобычи, среди множества методов, направленных на защиту металлических поверхностей от коррозии и предотвращения их разрушения, ингибиторы коррозии занимают особое место [9, 10]. Эти вещества создают на поверхности защитную плёнку, которая замедляет скорость коррозии в соответствии со стандартами, установленными в нефтяной промышленности [11].

Однако выбор оптимального ингибитора коррозии для конкретной системы может быть непростой задачей. На его эффективность влияют множество факторов, которые могут изменяться под воздействием различных условий, таких как давление, температура, уровень pH, напряжение сдвига и другие параметры, такие как состав сырой нефти и соотношение воды и нефти [12–15].

Эффективность органических ингибиторов коррозии определяется их способностью к адсорбции — физической (за счет ван-дер-ваальсовых или электростатических взаимодействий) или химической (через донорно-акцепторные связи с активными центрами поверхности) — на продуктах

коррозии и/или непосредственно на металлической подложке. В результате адсорбции формируется упорядоченный, преимущественно моно- или полимолекулярный защитный слой, который снижает доступ коррозионно-активных агентов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) к поверхности металла, ингибирует анодные и/или катодные реакции и, в ряде случаев, способствует стабилизации пассивного оксидного слоя. Степень защиты зависит от молекулярной структуры ингибитора (наличие функциональных групп —  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{COOH}$ , гетероатомов, сопряженных  $\pi$ -систем), его ориентации на поверхности и устойчивости адсорбционного слоя в заданных условиях среды (pH, температура, гидродинамика) [16–19]. Эти свойства адсорбции определяются наличием гетероатомов и множественных связей в органических молекулах.

Эти особенности модулируют нуклеофильные свойства органических веществ, позволяя им образовывать защитную плёнку на основных участках корродированной поверхности, что предотвращает дальнейшую коррозию [20–25].

Аналогичным образом, электронная плотность на металлических поверхностях, которая в первую очередь зависит от состава агрессивной ионной среды, также оказывает влияние на степень адсорбции органических ингибиторов [22].

Органические поверхностно-активные вещества, такие как имидазолины, являются наиболее распространенными ингибиторами коррозии, используемыми в нефтяной и газовой промышленности для защиты от коррозии в условиях воздействия  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  [26, 27]. Однако, согласно экспериментальным исследованиям, эти молекулы оказываются менее эффективными в средах, содержащих кислород [21, 28].

Молекулярная структура производных имидазолина включает пятичленный цикл с богатыми электронами гетероцическими кольцами и гидрофильными или гидрофобными алкильными боковыми цепями. Эти функциональные группы наделяют

имидазолины [30] способностью связываться с металлическими поверхностями и отталкивать агрессивные вещества, что обеспечивает надежную защиту от коррозии [31].

В молекулярной структуре имидазолинов [21], как показано на рисунке 1, различают два ключевых структурных фрагмента: (1) гетероциклическое имидазолиновое ядро, содержащее атомы азота, обеспечивающие центры адсорбции на металлической поверхности, и (2) углеводородный заместитель (обычно алкильный или алкенильный «хвост»), присоединённый к атому азота. Длина и степень разветвленности углеводородного фрагмента, а также наличие дополнительных функциональных групп (например, амидных, эфирных или ароматических звеньев в «звеньях» между ядром и хвостом) существенно влияют на физико-химические свойства молекулы — в частности, на коэффициент распределения ( $\log P$ ), определяемый как логарифм отношения концентраций соединения в  $n$ -октанолу и воде при равновесии. Этот параметр коррелирует с гидрофобностью, водной растворимостью, поверхностной активностью и способностью молекулы мигрировать к фазовой границе «металл/раствор», что, в свою очередь, определяет эффективность формирования защитного адсорбционного слоя.

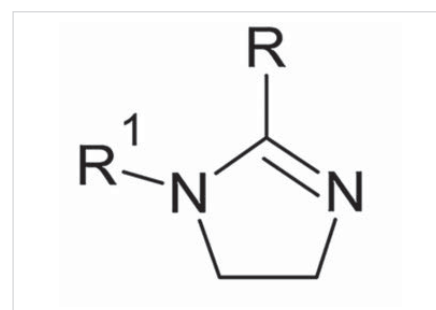


Рис. 1. Строение имидазолинов  
Fig. 1. The structure of imidazolines

Кроме того, длина цепи может влиять на скорость адсорбции ингибитора коррозии на поверхности металла.

Liu и соавт. [21] сообщили о высокой эффективности ингибирования (IE) для имидазолиновой соли, содержащей гидроксильную функциональную группу в боковом заместителе (например, в гидроксильной цепи или остатке гидроксикислоты, использованной при синтезе): 99,2 % — в статических условиях, 80,9 % — при однофазном потоке и 73,9 % — при двухфазном потоке.

Аналогичным образом, для имидазолина, лишённого OH-группы, в среде CO<sub>2</sub> были получены следующие значения ингибирующего эффекта (IE): 90,8, 36,4 и 19,6 % для низкоуглеродистой стали N80, соответственно.

Фарелас и его коллеги [28] исследовали моно- и бис-олеиновые имидазолины с целью защиты углеродистой стали марки X-65 от воздействия CO<sub>2</sub>. Результаты показали, что при низких концентрациях бисимидазолина, равных 5 и 10 миллионным долям, достигается высокий уровень ингибирования коррозии — 94,51 и 99,51% IE соответственно.

Чой и его коллеги [33] провели исследование поведения имидазолинов в среде H<sub>2</sub>S при высоком давлении CO<sub>2</sub> с использованием углеродистых сталей. В результате было установлено, что ингибирование коррозии достигает 97 % при температуре 80 °C и концентрации двух имидазолинов 400 ppm.

Эрнандес-Гайоссо и его коллеги [34] провели исследование, направленное на оценку коммерческого продукта, содержащего модифицированные имидазолины, в трех агрессивных средах: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>, воздействующих на сталь Lx52 в соответствии со стандартом API 5.

В средах, насыщенных H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>, при добавлении ингибитора коррозии в концентрации 50 ppm при температуре 70 °C был достигнут высокий индекс эффективности — 94,30 %. При температуре 115 °C индекс эффективности составил 84,87 %. В аналогичных условиях, но с добавлением кислорода (O<sub>2</sub>), эффективность составила 76,61 %.

Результаты исследования показывают, что имидазолины эффективно защищают поверхность металла. Однако в условиях, когда присутствует кислород, способствующий образованию оксида железа (III), их эффективность снижается по сравнению со средами, где преобладают сероводород и диоксид углерода, стимулирующие образование сульфидов железа и карбонатов железа.

В средах, содержащих исключительно диоксид углерода, имидазолины демонстрируют более высокую эффективность, чем в средах, включающих сероводород и диоксид углерода.

В результате можно определить последовательность эффективности ингибирования коррозии имидазолинов на корродированных поверхностях железа: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < FeS < Fe<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Целью настоящей работы является лабораторное исследование адсорбционного поведения имидазолинового ингибитора на модельных фазах, имитирующих минеральные компоненты коррозионных отложений, с последующим выявлением причин его сниженной ингибирующей эффективности в средах с высоким содержанием коррозионно-агрессивных газов (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S).

На основании квантово-химического моделирования и экспериментальных данных показано, что прочность адсорбционного взаимодействия между имидазолином и поверхностью минералов убывает в следующем

порядке: Fe/N-содержащие поверхности > сидерит (FeCO<sub>3</sub>) > пирит (FeS<sub>2</sub>) > гематит (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Данная последовательность коррелирует с наблюдаемым снижением эффективности защиты в условиях, где доминируют оксидные и сульфидные фазы отложений. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными, опубликованными в специализированной литературе [1–5].

Изучение диффузионных свойств ингибитора коррозии на основе имидазолина по отношению к карбонатам и оксиду железа предполагает понимание того, как ингибитор взаимодействует с этими материалами, подавляя коррозию. Это включает в себя изучение того, как молекулы ингибитора перемещаются и адсорбируются на металлических поверхностях, особенно покрытых слоями карбоната или оксида железа, и как это влияет на процесс коррозии.

1. Ингибиторы на основе имидазолинов и ингибирование коррозии:

#### Механизм

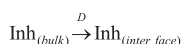
Производные имидазолина часто используются в качестве ингибиторов коррозии из-за их способности образовывать защитные пленки на металлических поверхностях. Эти пленки могут ингибировать коррозию, физически блокируя доступ агрессивных веществ к металлу или влияя на электрохимические реакции, связанные с коррозией [35–37].

Эффективность ингибирования определяется последовательной реализацией трех ключевых стадий:

1. Диффузия молекул ингибитора (Inh) через объемную фазу к границе раздела «раствор/поверхность».
2. Адсорбция на поверхности минеральных отложений и/или обнаженного металла.
3. Формирование защитного слоя, препятствующего анодному растворению железа и/или катодному восстановлению H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>.

Для формализации этих процессов введем следующую схему:

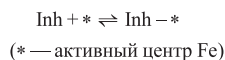
Диффузия:



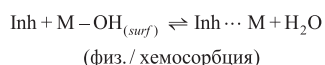
где  $D$  — коэффициент диффузии, снижающийся в присутствии пористых, но плотных коррозионных отложений (гематит, пирит, сидерит), действующих как диффузионные барьеры.

Адсорбция — может происходить двумя путями:

- непосредственно на металлическую поверхность (Fe<sup>0</sup>):



- на поверхность минеральных фаз отложений (M = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub>):

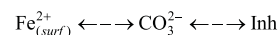


В случае гетероатомсодержащих молекул (N, S, O) преобладает хемосорбция через координационное связывание с Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-центрами поверхности.

Конкуренция и модуляция эффективности: Присутствие карбонат-ионов (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и продуктов коррозии (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub>) создаёт конкурирующие адсорбционные поверхности:

Ионные продукты (FeCO<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>·FeCO<sub>3</sub>) могут частично блокировать адсорбцию Inh

на металле, но при определённых условиях образовывать комплексные адсорбционные структуры вида:



что проявляется как синергетический эффект — повышение IE при совместном присутствии Fe<sup>2+</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [ссылки].

В то же время плотные фазы, такие как пирит (FeS<sub>2</sub>) и кристаллический гематит (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), демонстрируют высокую адсорбционную емкость, но низкую диффузионную проницаемость, что приводит к локальному истощению Inh вблизи активных участков под отложением.

Следовательно, суммарная эффективность ингибирования есть функция:

- молекулярной структуры Inh (полярность, длина хвоста, наличие функциональных групп);
- фазового состава и морфологии отложения;
- гидродинамических и химических условий (pH, pCO<sub>2</sub>, p H<sub>2</sub>S, [Cl<sup>-</sup>]).

Для верификации предложенной модели были проведены эксперименты по оценке адсорбции имидазолина на синтетических образцах гематита (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), сидерита (FeCO<sub>3</sub>) и пирита (FeS<sub>2</sub>), а также в условиях, имитирующих одно- и двухфазные потоки с насыщением CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

### Определение количества адсорбированного минеральными отложениями ингибитора коррозии

Количественная оценка адсорбции ингибиторов коррозии (ИК), относящихся, как правило, к классу поверхностно-активных веществ (ПАВ), на поверхности минеральных частиц (гематит, пирит, сидерит) в лабораторных условиях представляет собой компромисс между физико-химической строгостью и практической осуществимостью. В настоящей работе использован упрощённый, но воспроизводимый подход, основанный на косвенном расчете количества адсорбированного ИК по разности его равновесной концентрации в объеме до и после контакта с взвесью минералов.

Эксперимент проводился в стеклянном стакане объемом 0,5 л. с магнитной мешалкой при скорости вращения 500 об/мин в течение 6 ч. Такой режим выбран с учетом микро- и мезопористости таких минералов, как сидерит и пирит.

Для типичных имидазолиновых и аминных ИК при умеренном перемешивании (~300–600 об/мин) равновесная адсорбция на оксидах железа достигается в течение 4–6 ч.

Несмотря на то, что элементарный акт адсорбции (формирование донорно-акцепторных связей, перестройка сольватной оболочки) происходит на временных масштабах от наносекунд до секунд, общая кинетика адсорбции в дисперсных системах, как правило, лимитируется внешней и внутренней диффузией — как к поверхности частицы, так и в пределах ее пористой структуры. Интенсивное перемешивание (например, > 5 000 об/мин в мини-реакторах) действительно позволяет минимизировать внешнедиффузионное сопротивление, однако в стандартной лабораторной посуде подобные скорости недостижимы из-за возникновения вихревых структур, кавитации и неравномерного распределения частиц. В нашем случае (500 об/мин, радиус

мешалки ~20 мм) линейная скорость на периферии достигает лишь ~1 м/с — достаточной для интенсификации массопереноса по сравнению со статическими условиями, но не способной полностью исключить диффузионный контроль.

Кроме того, в геометрии стакана с магнитной мешалкой не реализуется режим идеального смешения: формируются устойчивые гидродинамические зоны (центральный восходящий поток, придонная циркуляция, зоны застоя у стенок), что приводит к неоднородному распределению частиц и градиентам концентрации ИК в объеме. Тем не менее, при длительной выдержке ( $\geq 6$  ч) и последующей выдержке «на отдыхе» в течение не менее 16 ч (суммарно 22 ч) система приближается к квазиравновесному состоянию, что подтверждается воспроизводимостью результатов ( $RSD < 5\%$  при  $n = 5$ ).

Окончательную концентрацию ИК в растворе определяли после фильтрации через мембранный фильтр (0,45 мкм, ПТФЭ), химически инертный и прозрачный в УФ/ИК-диапазоне, во избежание вклада сорбции на фильтре в погрешность измерения.

Таким образом, предложенный протокол следует рассматривать не как метод определения фундаментальных кинетических параметров адсорбции (для чего требуются реакторы с контролируемой гидродинамикой, например, ячейки с вращающимся диском), а как практически значимую оценку адсорбционной емкости минерального слоя в условиях, близких к лабораторной рутине. Его преимущество — минимальные требования к оборудованию, высокая воспроизводимость и достаточная чувствительность для сравнительной оценки эффективности различных ингибиторов.

Методика количественного определения ингибиторов коррозии в нефтепромысловой среде основана на их взаимодействии с красителем (метил оранжевый) в водном растворе при  $pH = 3,65$  с образованием окрашенного в желтый цвет комплекса. Комплекс преимущественно растворяется в хлороформе, чем в водно-солевом растворе. Его экстрагируют в хлороформ и далее разрушают обработкой 1 М водным раствором соляной кислоты. Концентрацию красителя (эквивалентную концентрации ИК) в полученном растворе соляной кислоты определяют спектрофотометрическим методом по предварительно построенному калибровочному графику. Диапазон определяемых концентраций реагентов составляет 0–250 мг/л. Чувствительность метода: 1–2 мг/л.

#### Определения диффузионных способностей ингибитора коррозии проникать под минеральные отложения в статических условиях

Методика основывается на проникновении ингибитора коррозии из одного сосуда А в другой Б, через перегородку из определенных минеральных отложений. Сосуд А устанавливается на сосуд Б, причем верхний сосуд имеет решетчатое дно для установки «прозрачной» для ИК мембраны, удерживающей осадка, определенной в предыдущих экспериментах.

Оборудование: Стандартные статические или проточные ячейки Франца или аналогичные (рис. 2), изготовленные из химически стойкого материала (стекло, политетрафторэтилен, полиэфирэфиркетон). Должны обеспечивать надежное уплотнение минерального слоя между донорной (source)

и рецепторной (receptor) камерами. Объем камер ~50–100 мл. Площадь диффузии (А) ~1–5 см<sup>2</sup>.

Исследования проводили в вертикальной диффузионной ячейке с открытой верхней частью (рис. 2), изготовленной из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Ячейка состояла из двух соосных цилиндрических частей:

Сосуд А (донорная, объем ~30 мл) — открытая сверху, с перфорированным дном (диаметр отверстий 0,3 мм, площадь перфорации  $>90\%$ );

Сосуд Б (рецепторная, объем 80 мл) — герметично закрытая, с боковым штуцером для отбора проб.

Между камерами размещалась зона диффузии, ограниченная сверху решетчатым дном донорной камеры и снизу — поверхностью раствора в рецепторной камере. Площадь диффузии (А) составляла 3,14 см<sup>2</sup> (диаметр 20 мм). Герметичное соединение камер обеспечивалось фторкаучуковым уплотнительным кольцом, расположенным вне зоны контакта с раствором, во избежание адсорбции ингибитора на полимере.

Перед сборкой ячейки на решетчатое дно верхней камеры устанавливали ИК-прозрачную мембрану из спеченного ПТФЭ (толщина 0,5 мм, поры 0,45 мкм, «Merck Millipore»), способную удерживать минеральные частицы, но не препятствующую молекулярной диффузии. На мембрану помещали круглый фрагмент фильтровальной бумаги (Whatman Grade 1,  $\varnothing = 20$  мм), служащий в качестве дополнительного барьера против проваливания мелких фракций. На фильтр равномерно наносили минеральную смесь и выравняли до заданной толщины (1, 3 или 5 мм) путем легкого постукивания и контроля микрометром.

Сосуд Б заполняли 1 % (мас.) водным раствором NaCl (~70 мл) до уровня, непосредственно контактирующего с нижней поверхностью фильтра (отсутствие воздушной прослойки подтверждалось визуально). Верхнюю камеру устанавливали соосно и фиксировали. Затем в нее добавляли 1 % раствор NaCl с известной начальной концентрацией ингибитора коррозии ( $C_0$ ), обеспечивая покрытие слоя отложений столбом жидкости высотой  $3 \pm 0,5$  мм.

Для определения адсорбции ингибитора на минеральных отложениях испытания проводились в обычном химическом стакане объемом 0,5 л на магнитных мешалках при скорости вращения 500 об/мин.

Адсорбционная способность А рассчитывалась по формуле (1):

$$A = \frac{C_K - C_X}{C_A} \text{ или } A = \frac{G_A}{g_A}, \quad (1)$$

где А — адсорбционная способность (емкость, относительное количество адсорбированного вещества);  $C_K$  — исходная концентрация ингибитора, мг/л;  $C_X$  — концентрация ингибитора в растворе после испытаний, мг/л;  $C_A$  — концентрация адсорбента, мг/л;  $G_A$  — масса поглощенного компонента;  $g_A$  — масса адсорбента.

Методика определения диффузионных способностей ингибиторов коррозии проникать под минеральные отложения основывается на переходе реагента из одного сосуда в другой через перегородку из отложений определенных минеральных отложений. Сосуд А устанавливается в сосуд Б, причем внутренний сосуд (А) имеет решетчатое дно с подложкой из фильтровальной бумаги для удержания осадка.

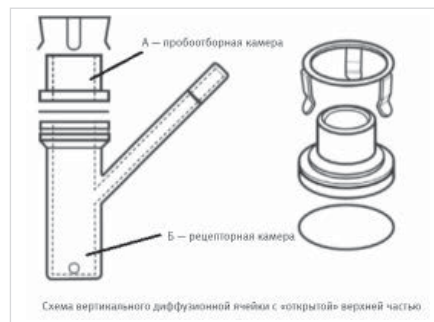


Рис. 2. Схема вертикальной диффузионной ячейки для исследования диффузии ингибитора коррозии сквозь отложения.

Сосуд А — пробоотборная камера,

сосуд Б — рецепторная камера

Fig. 2. Diagram of a vertical diffusion cell for studying the diffusion of a corrosion inhibitor through sediments. Vessel A — is the sampling chamber, vessel B — is the receptor chamber

Последовательность проведения испытаний:

- в сосуд А на подложку укладывается бумажный фильтр для предотвращения проникновения осадка в сосуд Б. Фильтр смачивается водой;
- на фильтр насыпается и выравняется осадок толщиной 1, 3 и 5 мм, который также (осторожно для предотвращения взмучивания осадка) смачивается водой;
- сосуд А устанавливается на сосуд Б;
- сосуд Б осторожно (во избежание взмучивания осадка) заполняется определенным объемом 2 % раствора NaCl;
- на дно сосуда Б (эксперимент 1) или на поверхность испытуемой среды в сосуде А (эксперимент 2) дозируется ингибитор коррозии;
- по окончании времени выдержки (2 суток) сосуд А быстро извлекается из сосуда Б;
- из обоих сосудов отбираются пробы для определения содержания ингибитора коррозии.

Условия испытаний:

- среда — 2 % раствор NaCl;
- соотношение объемов среды в наружном (VB) и внутреннем (VA) стаканах — VB/VA = 2,5;
- толщина, мм (объем, см<sup>3</sup>) слоя осадка — 1; 3; 5;
- исходная концентрация ингибитора коррозии в системе — 25 мг/л (количество ИК — 6,3 мг);
- продолжительность испытаний — 40 часов;
- дозирование ингибитора — на дно стакана Б или на поверхность раствора в стакане А.

Потери ингибитора вследствие адсорбции на поверхности осадка рассчитывались по формуле (2):

$$Q_{\text{адс}} = Q_{\text{исх}} - (Q_1 + Q_2), \quad (2)$$

где  $Q_{\text{исх}}$  — исходное количество ингибитора коррозии, мг;  $Q_1$  — количество ингибитора, проникшего через осадок, мг;  $Q_2$  — остаточное количество ингибитора в растворе после испытания, мг;  $Q_{\text{адс}}$  — количество ингибитора, адсорбированного на осадке, мг.

Относительные потери ингибитора за счет адсорбции (А, мг/г) оценивались по формуле (3):

$$A = \frac{Q_{\text{адс}}}{g_a}, \quad (3)$$

где  $g_a$  — масса адсорбента, г.

Соотношение масс протекшего через осадок ингибитора, адсорбированного осадком ингибитора, и остаточного количества ингибитора в растворе можно представить в следующем виде, формула (4):

$$\frac{Q_1}{Q_{\text{исх}}} + \frac{Q_2}{Q_{\text{исх}}} + \frac{Q_{\text{адс}}}{Q_{\text{исх}}} = 1. \quad (4)$$

Таким образом, доля ингибитора, протекшего через слой отложений (%), выражается формулой:

$$K_{\text{протек}} = \frac{Q_1}{Q_{\text{исх}}} \times 100. \quad (5)$$

#### Проведение испытаний

Предварительно проведены оценочные испытания по определению потерь ингибиторов на минеральных отложениях при максимально возможном количестве взвешенных частиц. Испытания проводились в химическом стакане в 2 %-ном растворе хлористого натрия. Для опыта с сульфидом железа испытательная среда продувалась инертным газом (для предотвращения окисления сульфида железа). Результаты испытаний представлены в таблице 1–3.

На основе предоставленных экспериментальных данных по адсорбции имидазолинового ингибитора коррозии (ИК) на гематите можно сделать следующие качественные и количественные заключения:

- Влияние температуры:

Наблюдается четкий максимум адсорбции при 60 °С для всех комбинаций концентраций ИК и частиц.

При 20 и 40 °С адсорбция существенно ниже, чем при 60 °С.

При повышении температуры до 80 °С адсорбция снижается по сравнению с 60 °С, но остается выше, чем

при 20 и 40 °С (кроме самых низких концентраций ИК и частиц).

Заключение: 60 °С является оптимальной температурой для адсорбции данного ИК на гематите. Рост адсорбции до 60 °С объясняется увеличением кинетической энергии молекул и скорости диффузии. Снижение после 60 °С указывает на начало преобладания процесса термической десорбции над адсорбцией.

- Влияние концентрации ингибитора (ИК):

В рамках модели Ленгмюра ключевым параметром, характеризующим ёмкость поверхности, является максимальная адсорбционная ёмкость  $q_{\text{max}}$ , которая отражает предельное количество ингибитора, способного образовывать монослой на единице массы адсорбента при полном заполнении активных сайтов.

В настоящей работе параметры изотермы Ленгмюра (рис. 3), включая  $q_{\text{max}}$ , были определены путем нелинейной аппроксимации экспериментальных данных уравнением (6) с использованием всего диапазона концентраций ингибитора (25–800 мг/л):

$$q_e = \frac{q_{\text{max}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (6)$$

где  $q_e$  — равновесная адсорбция (мг/мг),  $C_e$  — равновесная концентрация ингибитора в растворе (мг/л),  $K_L$  — константа равновесия адсорбции (л/мг).

Несмотря на то, что значение  $q_{\text{max}} = 0,276$  мг/мг может быть достоверно оценено по экстраполяции, в практически значимом диапазоне концентраций ингибитора (25–200 мг/л), соответствующем типичным промышленным дозировкам, насыщение поверхности гематита не наблюдается. В этом интервале зависимость концентрации ингибитора по отношению к равновесной адсорбции остается близкой к линейной, что свидетельствует о лимитировании адсорбции концентрацией ингибитора в растворе, а не исчерпанием активных центров.

Этот факт имеет важные технологические последствия. С одной стороны, он означает, что система обладает нереализованным адсорбционным потенциалом, и повышение дозировки ингибитора будет эффективно увеличивать покрытие поверхности гематита. С другой — именно это делает гематит «конкурентом» за ингибитор по отношению к защищаемой стальной поверхности.

Таким образом, высокая, но не насыщенная в рабочем диапазоне адсорбция на гематите является индикатором риска недостаточной защиты металла и требует либо:

1. повышения дозировки ингибитора с учетом «фоновое поглощения» минеральными отложениями;
2. либо применения селективных ингибиторов, молекулярный дизайн которых минимизирует сродство к  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при сохранении хемосорбции на  $\text{Fe}^0$ .

Влияние концентрации частиц гематита: адсорбционная способность монотонно возрастает с увеличением концентрации частиц (от 50 до 800 мг/л) при всех температурах и концентрациях ИК.

Не наблюдается снижения удельной адсорбции (мг ИК / мг осадка) даже при самой высокой концентрации частиц (800 мг/л). Это указывает на отсутствие значимой агрегации частиц или «затенения» поверхности в исследованном диапазоне.

Заключение: Увеличение концентрации взвешенного гематита в системе пропорционально увеличивает общую поверхность, доступную для адсорбции ИК, без негативного влияния на удельную эффективность адсорбции вплоть до 800 мг/л:

1. Гематит демонстрирует очень высокую адсорбционную способность по отношению к данному имидазолиновому ингибитору, особенно при оптимальной температуре 60 °С.

2. Ключевые факторы, увеличивающие адсорбцию:

Температура: 60 °С >> 80 °С > 40 °С > 20 °С

Концентрация ИК: чем выше (в диапазоне 25–200 мг/л), тем лучше. Насыщение не достигнуто.

Концентрация частиц: чем выше (в диапазоне 50–800 мг/л), тем лучше. Агрегация не проявляется.

3. Максимальная эффективность достигается при комбинации: Т = 60 °С + Высокая С[ИК] (200 мг/л) + Высокая С[частиц] (800 мг/л). В этих условиях удельная адсорбция достигает 0,347 мг ИК/мг осадка.

Табл. 1. Адсорбция ингибитора коррозии на частицах гематита, взвешенных в объеме воды, при продолжительности испытаний 24 ч

Tab. 1. Adsorption of the corrosion inhibitor on hematite particles suspended in a volume of water with a test duration of 24 hours

| Тип осадка | Концентрация ИК, мг/л | Концентрация частиц минерала, мг/л | Адсорбционная способность осадка, мг ИК/мг осадка |       |       |       |
|------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|            |                       |                                    | Температура эксперимента, °С                      |       |       |       |
|            |                       |                                    | 20                                                | 40    | 60    | 80    |
| Гематит    | 25                    | 50                                 | 0,093                                             | 0,103 | 0,172 | 0,155 |
|            |                       | 200                                | 0,109                                             | 0,122 | 0,203 | 0,182 |
|            |                       | 400                                | 0,146                                             | 0,162 | 0,243 | 0,219 |
|            |                       | 800                                | 0,153                                             | 0,170 | 0,255 | 0,230 |
|            | 200                   | 50                                 | 0,103                                             | 0,115 | 0,191 | 0,172 |
|            |                       | 200                                | 0,122                                             | 0,135 | 0,225 | 0,203 |
|            |                       | 400                                | 0,162                                             | 0,180 | 0,270 | 0,243 |
|            |                       | 800                                | 0,170                                             | 0,189 | 0,284 | 0,255 |
|            | 400                   | 50                                 | 0,115                                             | 0,128 | 0,213 | 0,191 |
|            |                       | 200                                | 0,135                                             | 0,150 | 0,250 | 0,225 |
|            |                       | 400                                | 0,180                                             | 0,200 | 0,300 | 0,270 |
|            |                       | 800                                | 0,189                                             | 0,210 | 0,315 | 0,284 |
|            | 800                   | 50                                 | 0,126                                             | 0,140 | 0,234 | 0,210 |
|            |                       | 200                                | 0,149                                             | 0,165 | 0,275 | 0,248 |
|            |                       | 400                                | 0,198                                             | 0,220 | 0,330 | 0,297 |
|            |                       | 800                                | 0,208                                             | 0,231 | 0,347 | 0,312 |

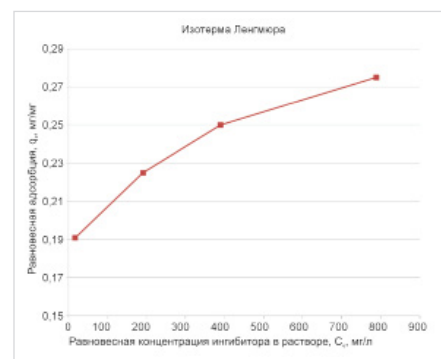


Рис. 3. Изотерма Ленгмюра, для оценки сорбционной емкости имидазолина на гематите

Fig. 3. Langmuir isotherm for estimating the sorption capacity of imidazoline on hematite

4. Полученные экспериментальные значения (особенно при 60°C и высоких концентрациях) превышают первоначальные теоретические оценки максимальной адсорбционной емкости гематита (0,15–0,30 мг/мг), что подчеркивает важность экспериментального определения параметров для конкретной системы.

5. Данные указывают на отсутствие насыщения поверхности в исследованном диапазоне концентраций ИК (до 200 мг/л). Это позволяет прогнозировать дальнейший рост адсорбции при увеличении [ИК] > 200 мг/л.

На основе предоставленных экспериментальных данных по адсорбции имидазолинового ингибитора коррозии (ИК) на пирите можно сделать следующие качественные и количественные заключения:

#### 1. Влияние температуры

Четкий максимум адсорбции при 60°C для всех комбинаций.

При 20–40 °C значения значительно ниже (например, при концентрации ингибитора коррозии равной 200 мг/л,  $C$  [частиц] = 800 мг/л: 0,187 → 0,208 → 0,289 → 0,260).

Снижение при 80°C менее выражено, чем у гематита (в среднем на 10–12 % против 15–20 % у гематита). Причина: Пирит сохраняет стабильность поверхности при высоких температурах, но хемосорбционные связи ( $Fe^{2+}$ -N) слабее, чем у  $Fe^{3+}$  в гематите.

#### 2. Влияние концентрации ИК

Как и в случае гематита, максимальная адсорбционная емкость пирита  $q_{max} = 0,292$  мг/мг является экстраполированной величиной, определенной по данным при высоких концентрациях (до 800 мг/л). Однако в рабочем диапазоне концентраций (25–200 мг/л) адсорбция возрастает от 0,168 до 0,198 мг/мг, что составляет лишь 58–68 % от  $q_{max}$  — т.е. поверхность пирита далека от насыщения.

Это подтверждается отсутствием плато в интервале 25–200 мг/л, линейным участком

изотермы (рис. 4), замедлением, но не остановкой роста при  $C_0 > 200$  мг/л.

Технологически это означает, что пирит, как и гематит, активно поглощает ингибитор без насыщения, снижая его доступность для стальной поверхности.

Полученные результаты согласуются с представлениями о природе адсорбции:

На гематите ( $Fe^{3+}$ ) доминирует сильная хемосорбция через координацию атома азота имидазолина с кислотными центрами Льюиса —  $Fe^{3+}$ .

На пирите ( $Fe^{2+}$ ) связь  $Fe^{2+}$ -N слабее, а часть поверхности пассивирована сульфидным слоем, что снижает эффективную плотность активных центров и, как следствие, удельную адсорбцию при одинаковых условиях.

#### 3. Влияние концентрации частиц

Адсорбция растет с увеличением концентрации частиц, но нелинейно:

При  $C[ИК]=200$  мг/л и 60 °C: 0,206 (50 мг/л) → 0,289 (800 мг/л).

При  $C$  [частиц] > 400 мг/л прирост замедляется (например, при 60°C и [ИК]=100 мг/л: 0,250 → 0,263 при 400 → 800 мг/л). Причина: Агрегация частиц или конкуренция за ингибитор при высокой загрузке.

#### 4. Сравнение с гематитом

Пирит слабее адсорбирует ИК: максимум 0,289 мг/мг против 0,347 мг/мг у гематита (-17 %).

Сильнее выражено влияние высоких концентраций частиц: при 800 мг/л адсорбция на пирите на 15–20 % ниже, чем на гематите.

Анализ данных, представленных в таблице 3, показывает, что процесс связывания ингибитора на поверхности сидерита существенно зависит от термодинамических и концентрационных параметров системы. В отличие от ранее рассмотренных оксидных минералов (гематита и пирита), карбонатная природа сидерита и его низкая удельная поверхностная активность обуславливают ряд специфических закономерностей

адсорбционного процесса, подробно рассмотренных ниже:

#### 1. Влияние температуры

Максимум адсорбции при 60 °C для всех комбинаций, но с меньшим абсолютным ростом vs. гематит/пирит.

Снижение при 80 °C выражено слабее (на 7–10 % от значений при 60 °C). Причина: Более слабые хемосорбционные связи  $Fe^{2+}$ -N и стабильность карбонатной матрицы при нагреве.

#### 2. Влияние концентрации ИК

Несмотря на низкую удельную адсорбцию, сидерит не является нейтральным компонентом в системе ингибирования.

Быстрое достижение предела адсорбционного насыщения сидеритом имеет двойственную природу. С одной стороны, после истощения адсорбционного потенциала сидерит перестает «конкурировать» за ингибитор — в отличие от гематита, который продолжает активно поглощать ПАВ даже при высоких начальных концентрациях ( $C_0 = 200$ –800 мг/л), тем самым обедняя защитную среду. Это позволяет поддерживать в объеме раствора более высокую концентрацию реагента, доступного для непосредственной защиты стальной поверхности.

С другой стороны, слабая специфическая активность поверхности сидерита и преобладание обратимых форм адсорбции создают определенные риски при эксплуатации системы в нестабильных режимах. В частности, при циклических колебаниях концентрации (например, при периодической или залповой закатке реагента) снижение концентрации ИК в объеме раствора может спровоцировать частичную десорбцию. Хотя высвобождение молекул с поверхности минерала и приводит к локальному повышению концентрации ингибитора в придонном слое, возникающие скачки и нарушение непрерывности адсорбционного слоя на самом сидерите вызывают перестройку и дестабилизацию уже сформировавшейся защитной пленки на поверхности металла.

В кристаллической решетке  $FeCO_3$  каждый ион  $Fe^{2+}$  окружен шестью атомами кислорода из трех групп  $CO_3^{2-}$ . На поверхности этот слой сохраняется, образуя плотную, гидрофильную оболочку, которая затрудняет прямой контакт  $Fe^{2+}$  с молекулой ингибитора.

Отрицательный поверхностный заряд При  $pH > 6,3$  (точка нулевого заряда сидерита  $\approx 6,0$ –6,5) поверхность несет отрицательный заряд за счет диссоциации, как указано в формуле:

Табл. 2. Адсорбция ингибитора коррозии на частицах пирита, взвешенных в объеме воды, при продолжительности испытаний 24 ч

Tab. 2. Adsorption of a corrosion inhibitor on pyrite particles suspended in a volume of water with a test duration of 24 hours

| Тип осадка | Концентрация ИК, мг/л | Концентрация частиц минерала, мг/л | Адсорбционная способность осадка, мг ИК/мг осадка |       |       |       |
|------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|            |                       |                                    | Температура эксперимента, °C                      |       |       |       |
|            |                       |                                    | 20                                                | 40    | 60    | 80    |
| Пирит      | 25                    | 50                                 | 0,062                                             | 0,069 | 0,151 | 0,136 |
|            |                       | 200                                | 0,073                                             | 0,081 | 0,178 | 0,160 |
|            |                       | 400                                | 0,131                                             | 0,146 | 0,203 | 0,182 |
|            |                       | 800                                | 0,138                                             | 0,153 | 0,213 | 0,191 |
|            | 200                   | 50                                 | 0,069                                             | 0,077 | 0,168 | 0,151 |
|            |                       | 200                                | 0,081                                             | 0,090 | 0,198 | 0,178 |
|            |                       | 400                                | 0,146                                             | 0,162 | 0,225 | 0,203 |
|            |                       | 800                                | 0,153                                             | 0,170 | 0,236 | 0,213 |
|            | 400                   | 50                                 | 0,077                                             | 0,085 | 0,187 | 0,168 |
|            |                       | 200                                | 0,090                                             | 0,1   | 0,22  | 0,198 |
|            |                       | 400                                | 0,162                                             | 0,18  | 0,25  | 0,225 |
|            |                       | 800                                | 0,170                                             | 0,189 | 0,263 | 0,236 |
|            | 800                   | 50                                 | 0,084                                             | 0,094 | 0,206 | 0,185 |
|            |                       | 200                                | 0,099                                             | 0,110 | 0,242 | 0,218 |
|            |                       | 400                                | 0,178                                             | 0,198 | 0,275 | 0,248 |
|            |                       | 800                                | 0,187                                             | 0,208 | 0,289 | 0,260 |

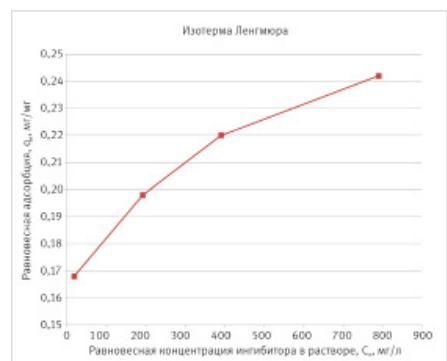
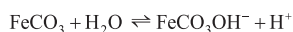


Рис. 4. Изотерма Ленгмюра, для оценки сорбционной емкости имидазолина на пирите

Fig. 4. Langmuir isotherm for estimating the sorption capacity of imidazoline on pyrite



Это приводит к электростатическому отталкиванию катионных форм имидазолина ( $\text{pK}_a \approx 7-8$ ), преобладающих в нейтральной и слабощелочной среде.

В отличие от  $\text{Fe}^{3+}$ , ион  $\text{Fe}^{2+}$  имеет заполненную  $d^6$ -оболочку и меньшую энергию гидратации, что снижает его склонность к образованию устойчивых комплексов с азотсодержащими лигандами.

Сидерит проявляет наименьшую, но быстро насыщаемую способность к адсорбции

Табл. 3. Адсорбция ингибитора коррозии на частицах сидерита, взвешенных в объеме воды, при продолжительности испытаний 24 ч

Tab. 3. Adsorption of the corrosion inhibitor on siderite particles suspended in a volume of water at a test duration of 24 hours

| Тип осадка | Концентрация ИК, мг/л | Концентрация частиц минерала, мг/л | Адсорбционная способность осадка, мг ИК/мг осадка |       |       |       |
|------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|            |                       |                                    | Температура эксперимента, °C                      |       |       |       |
|            |                       |                                    | 20                                                | 40    | 60    | 80    |
| Сидерит    | 25                    | 50                                 | 0,031                                             | 0,034 | 0,062 | 0,056 |
|            |                       | 200                                | 0,036                                             | 0,041 | 0,073 | 0,066 |
|            |                       | 400                                | 0,080                                             | 0,089 | 0,122 | 0,109 |
|            |                       | 800                                | 0,084                                             | 0,094 | 0,128 | 0,115 |
|            | 200                   | 50                                 | 0,034                                             | 0,038 | 0,069 | 0,062 |
|            |                       | 200                                | 0,041                                             | 0,045 | 0,081 | 0,073 |
|            |                       | 400                                | 0,089                                             | 0,099 | 0,135 | 0,122 |
|            |                       | 800                                | 0,094                                             | 0,104 | 0,142 | 0,128 |
|            | 400                   | 50                                 | 0,038                                             | 0,043 | 0,077 | 0,069 |
|            |                       | 200                                | 0,045                                             | 0,050 | 0,090 | 0,081 |
|            |                       | 400                                | 0,099                                             | 0,110 | 0,150 | 0,135 |
|            |                       | 800                                | 0,104                                             | 0,116 | 0,158 | 0,142 |
|            | 800                   | 50                                 | 0,042                                             | 0,047 | 0,084 | 0,076 |
|            |                       | 200                                | 0,050                                             | 0,055 | 0,099 | 0,089 |
|            |                       | 400                                | 0,109                                             | 0,121 | 0,165 | 0,149 |
|            |                       | 800                                | 0,114                                             | 0,127 | 0,173 | 0,156 |

Табл. 4. Проникающая способность ингибитора коррозии через гематит, в зависимости от концентрации ингибитора коррозии (температура среды — 20 °C, толщина отложений — 0,5 мм)

Tab. 4. Penetrating ability of the corrosion inhibitor through hematite, depending on the concentration of the corrosion inhibitor (ambient temperature — 20 °C, sediment thickness — 0,5 mm)

| $C_0$ , мг/л | $M_t$ (72 ч), мг | Доля проникшего, % | Доля адсорбированного, % | Доля в донорной камере, % |
|--------------|------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| 10           | 0,136            | 13,6               | 11,86                    | 74,54                     |
| 20           | 0,34             | 13,6               | 11,86                    | 74,54                     |
| 50           | 0,679            | 13,58              | 11,86                    | 74,56                     |
| 100          | 1,357            | 13,57              | 11,86                    | 74,57                     |
| 250          | 3,398            | 13,59              | 11,86                    | 74,55                     |
| 500          | 6,796            | 13,59              | 11,85                    | 74,56                     |

Табл. 5. Проникающая способность ингибитора коррозии через гематит, в зависимости от температуры (концентрация ингибитора — 100 мг/л, температура среды — 20 °C)

Tab. 5. Penetrating ability of the corrosion inhibitor through hematite, depending on temperature (inhibitor concentration - 100 mg/l, ambient temperature — 20 °C)

| T, °C | $M_t$ (72 ч), мг | Доля проникшего, % | Доля адсорбированного, % | Доля в донорной камере, % |
|-------|------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| 25    | 1,357            | 13,57              | 11,86                    | 74,57                     |
| 40    | 1,69             | 16,9               | 8,2                      | 74,9                      |
| 60    | 2,393            | 23,93              | 4,78                     | 71,29                     |
| 80    | 3,386            | 33,86              | 2,85                     | 63,29                     |

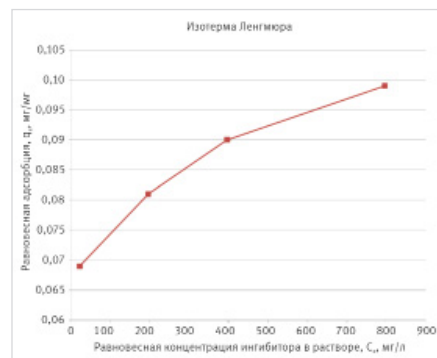


Рис. 5. Изотерма Ленгмюра, для оценки сорбционной емкости имидазолина на сидерите

Fig. 5. Langmuir isotherm for estimating the sorption capacity of imidazoline on siderite

имидазолинового ингибитора среди исследованных минералов. Его влияние на эффективность защиты определяется не столько удельной активностью, сколько массовым содержанием в отложениях. В карбонатных системах рекомендуется учитывать сидерит как источник фиксированных потерь ингибитора, компенсируемых единовременной корректировкой дозировки, в отличие от гематита и пирита, требующих непрерывного избытка ингибитора.

### 3. Влияние концентрации частиц

При [частиц] < 400 мг/л адсорбция растёт слабо, скачок наблюдается только при высоких нагрузках (400–800 мг/л).

Пример: при 60 °C и [ИК]=200 мг/л: 50 мг/л → 0,084 мг/мг 800 мг/л → 0,173 мг/мг (рост в 2,1 раза). Причина: Низкая удельная поверхность сидерита требует большей массы частиц для проявления адсорбционного потенциала.

Сравнение с другими минералами Сидерит адсорбирует в 2 раза хуже пирита и в 2,5 раза хуже гематита (макс. 0,173 мг/мг vs. 0,289 и 0,347 мг/мг).

Чувствительность к температуре ниже: при 20 °C значения близки к нулю.

### Сравнительная склонность к сорбции: Гематит > Пирит > Сидерит

Гематит: Максимально — 0,347 мг/мг ( $\text{Fe}^{3+}$  создает сильные хемосорбционные связи). Ключевая особенность: в рабочем диапазоне концентраций (25–200 мг/л) насыщение не достигается —  $q_{\text{max}}$ , а зависимость остается близкой к линейной. Это означает, что гематит непрерывно поглощает ингибитор, оставаясь «открытым» для дальнейшей адсорбции даже при типичных дозировках.

Пирит: Максимально — 0,289 мг/мг ( $\text{Fe}^{2+}$  менее реактивен, мешают сульфидные группы). Ключевая особенность: Поверхность пирита содержит  $\text{Fe}^{2+}$ , но значительная ее часть стабилизирована сульфид-ионами ( $\text{S}^{2-}$ ), образующими ковалентные связи с железом. Доступные центры реализуются в основном за счет поверхностных дефектов, окисления до  $\text{Fe}^{3+}$  или частичной гидролизуемости.

Сидерит: Максимально — 0,173 мг/мг ( $\text{Fe}^{2+}$  экранирован карбонатами, низкая поверхностная активность). Ключевая особенность: Поверхность сидерита покрыта плотным слоем карбонат-ионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), обладающих высокой гидратацией и отрицательным зарядом в нейтральной среде. Это приводит к: 1 — экранированию ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , снижению их доступности для координации,

2 — электростатическому отталкиванию катионных форм имидазолина ( $pK_a \sim 7-8$ ), 3 — формированию гидрофильной границы раздела, затрудняющей адсорбцию гидрофобных фрагментов ингибитора.

В результате взаимодействие носит преимущественно физический (электростатический/Ван-дер-Ваальсов) характер, с энергией связи, недостаточной для устойчивого закрепления при высоких температурах.

Адсорбционная активность коррелирует не просто со степенью окисления железа, а с комплексным влиянием анионного лиганда:  $O^{2-}$  в оксидах создает сильные, ненасыщенные координационные позиции  $\rightarrow$  высокая активность  $Fe^{3+}$ ,  $S^{2-}$  частично компенсирует низкую окисляемость  $Fe^{2+}$ , но вносит ковалентный вклад  $\rightarrow$  умеренная активность,  $CO_3^{2-}$  формирует устойчивый, гидратированный, заряженный слой  $\rightarrow$  пассивация поверхности.

### Определение диффузионных способностей ингибитора коррозии проникать под отложения

Результаты испытаний процесса диффузии имидазолинового ингибитора, через различные отложения представлены в таблицах 4–12. Мт (72ч) (мг) — количество ингибитора, проникшего через слой за 72 часа эксперимента.

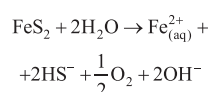
#### Гематит ( $Fe_2O_3$ )

Гематит имеет наиболее благоприятные условия для диффузии ингибитора коррозии. При наиболее простых условиях, установленных в работе, (толщина 0,5 мм, температура 25 °С) через слой проникает 13,6 % введенного ингибитора за 72 часа. Адсорбционные потери составляют умеренные 11,9 %, что объясняется слабым взаимодействием молекул имидазолина с поверхностью минерала. При повышении температуры до 80 °С проникновение существенно возрастает (до 33,9 %), а адсорбция снижается до 2,9 % благодаря уменьшению энергии связи. Увеличение толщины слоя критично: при 3 мм доля проникшего ингибитора падает до 2,3 %, а адсорбционные потери возрастают до 47,7 %. Концентрация ингибитора не влияет на относительное распределение, лишь пропорционально увеличивает абсолютные количества.

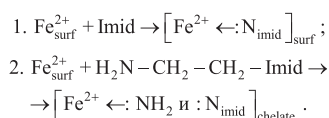
#### Пирит ( $FeS_2$ )

Пирит создает максимальные барьеры для диффузии ингибитора. В стандартных условиях лишь 3,1 % ингибитора преодолевает слой за 72 часа, а адсорбционные потери достигают рекордных 58,1 % — молекулы имидазолина прочно связываются с поверхностью сульфида. Основное взаимодействие происходит через координацию азота имидазолина с ионами  $Fe(II)$  на поверхности пирита.

В нейтральных или слабощелочных условиях поверхность пирита частично окисляется и на поверхности образуются активные центры  $Fe^{2+}$ , особенно при дефектах решетки, вакансиях серы или в местах частичного окисления (образование  $Fe(OH)_2$ ,  $FeOOH$  и т.п.). Эти  $Fe^{2+}$ -центры — мягкие кислоты по Льюису.



Таким образом, наиболее вероятный путь — многоцентровая координация через ионы  $Fe^{2+}$  (1) или с участием двух азотов (2):



Температурное воздействие критически важно: при 80 °С проникновение

увеличивается в 5,3 раза (до 16,6 %), а адсорбция снижается до 8,9 %. Толщина слоя катастрофически влияет на эффективность: при 3 мм через слой проходит лишь 0,5 % ингибитора, а 89,5 % безвозвратно связывается с минералом. Для преодоления пиритовых барьеров необходимы повышенные

Табл. 6. Проникающая способность ингибитора коррозии через гематит, в зависимости от толщины отложений (концентрация ингибитора — 100 мг/л, толщина отложений — 0,5 мм)

Tab. 6. Penetrating ability of the corrosion inhibitor through hematite, depending on the thickness of the deposits (concentration of the inhibitor is 100 mg/l, the thickness of the deposits is 0,5 mm)

| L, мм | M <sub>t</sub> (72 ч), мг | Доля проникшего, % | Доля адсорбированного, % | Доля в донорной камере, % |
|-------|---------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| 0.5   | 1,357                     | 13,57              | 11,86                    | 74,57                     |
| 1     | 0,679                     | 6,79               | 22,5                     | 70,71                     |
| 2     | 0,34                      | 3,4                | 37,55                    | 59,05                     |
| 3     | 0,226                     | 2,26               | 47,7                     | 50,04                     |

Табл. 7. Проникающая способность ингибитора коррозии через пирит, в зависимости от концентрации ингибитора коррозии (температура среды — 20 °С, толщина отложений — 0,5 мм)

Tab. 7. Penetrating ability of the corrosion inhibitor through pyrite, depending on the concentration of the corrosion inhibitor (ambient temperature — 20 °C, sediment thickness — 0,5 mm)

| C <sub>0</sub> , мг/л | M <sub>t</sub> (72 ч), мг | Доля проникшего, % | Доля адсорбированного, % | Доля в донорной камере, % |
|-----------------------|---------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| 10                    | 0,031                     | 3,1                | 58,14                    | 38,76                     |
| 25                    | 0,078                     | 3,12               | 58,13                    | 38,75                     |
| 50                    | 0,156                     | 3,12               | 58,13                    | 38,75                     |
| 100                   | 0,312                     | 3,12               | 58,13                    | 38,75                     |
| 250                   | 0,781                     | 3,12               | 58,13                    | 38,75                     |
| 500                   | 1,562                     | 3,12               | 58,13                    | 38,75                     |

Табл. 8. Проникающая способность ингибитора коррозии через пирит, в зависимости от температуры (концентрация ингибитора — 100 мг/л, толщина отложений — 0,5 мм)

Tab. 8. Penetrating ability of the corrosion inhibitor through pyrite, depending on temperature (inhibitor concentration — 100 mg/l, sediment thickness — 0,5 mm)

| T, °C | M <sub>t</sub> (72 ч), мг | Доля проникшего, % | Доля адсорбированного, % | Доля в донорной камере, % |
|-------|---------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| 25    | 0,312                     | 3,12               | 58,13                    | 38,75                     |
| 40    | 0,408                     | 4,08               | 39,3                     | 56,62                     |
| 60    | 0,73                      | 7,3                | 19,9                     | 72,8                      |
| 80    | 1,657                     | 16,57              | 8,94                     | 74,49                     |

Табл. 9. Проникающая способность ингибитора коррозии через пирит, в зависимости от толщины отложений (концентрация ингибитора — 100 мг/л, температура среды — 20 °С)

Tab. 9. The penetrating ability of the corrosion inhibitor through pyrite, depending on the thickness of the deposits (inhibitor concentration — 100 mg/l, ambient temperature — 20 °C)

| L, мм | M <sub>t</sub> (72 ч), мг | Доля проникшего, % | Доля адсорбированного, % | Доля в донорной камере, % |
|-------|---------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| 0,5   | 0,312                     | 3,12               | 58,13                    | 38,75                     |
| 1     | 0,156                     | 1,56               | 73,83                    | 24,61                     |
| 2     | 0,078                     | 0,78               | 85,04                    | 14,18                     |
| 3     | 0,052                     | 0,52               | 89,53                    | 9,95                      |

концентрации ( $>250$  мг/л) и температурный режим  $>60$  °С.

#### Сидерит ( $\text{FeCO}_3$ )

Сидерит занимает промежуточное положение. В стандартных условиях проникает 5,0 % ингибитора, а 35,1 % теряется на адсорбции. Карбонатная поверхность демонстрирует умеренное сродство к имидазолину. При нагреве до 80 °С проникновение существенно улучшается (до 22,4 %), а адсорбционные потери снижаются до 6,3 %. Увеличение толщины слоя до 3 мм снижает долю проникшего ингибитора до 0,8 % при росте адсорбционных потерь до 77,2 %. Чувствительность к толщине выражена сильнее, чем у гематита, но слабее, чем у пирита.

#### Итоги

В ходе исследования диффузионных свойств имидазолинового ингибитора коррозии (ИК) через модельные минеральные отложения (гематит, пирит, сидерит) выявлены фундаментальные закономерности массопереноса и адсорбции. Установлено, что минеральный

состав отложений является определяющим фактором эффективности ингибирования. Пиритовые отложения формируют экстремальный диффузионный барьер: в стандартных условиях (25 °С, толщина 0,5 мм) через слой проходит лишь 3,1 % ИК, при этом 58,1 % вещества безвозвратно связывается с минералом за счет хемосорбции на активных  $\text{Fe}^{2+}$ -центрах. Гематит, напротив, обладает высокой проницаемостью (13,6 % проникшего ИК) и умеренной адсорбционной емкостью (11,9 %), обусловленной слабыми физическими взаимодействиями. Сидерит занимает промежуточное положение (5,0 % проникшего, 35,1 % адсорбированного ИК). Показано, что повышение температуры до 80 °С критически важно для преодоления диффузионных барьеров: проникновение ИК возрастает в 2,5 раза (гематит), в 5,3 раза (пирит) и в 4,5 раза (сидерит) при одновременном снижении адсорбционных потерь в 2–6 раз. Увеличение толщины слоя отложений до 3 мм приводит к катастрофическому падению проникновения ИК (особенно для пирита — в 60 раз). При этом доказана

концентрационная инвариантность: относительные доли проникшего и адсорбированного ингибитора не зависят от начальной концентрации в диапазоне 10–500 мг/л.

#### Выводы

- Фазовый состав отложений диктует стратегию ингибирования. Пирит требует обязательного превышения дозировки ИК из-за высоких потерь на хемосорбцию, гематит наиболее безопасен с точки зрения диффузии, а сидерит выступает как «буферный» адсорбент, быстро насыщающийся в карбонатных средах.
- Нагрев среды является наиболее эффективным инструментом интенсификации транспорта ИК сквозь плотные отложения (особенно сульфидные). Для систем с пиритовыми отложениями температурный режим  $>60$  °С является технологической необходимостью.
- Тот факт, что процентное распределение ИК между донорной камерой, адсорбционным слоем и рецептором не зависит от начальной концентрации, позволяет упростить математическое моделирование и прогнозирование скорости подотложечной коррозии.
- Предложена модель, учитывающая конкуренцию между металлической поверхностью и отложениями за молекулы ИК. Мониторинг минерального состава отложений должен стать обязательным этапом при проектировании технологий коррозионной защиты и расчете рабочих дозировок реагентов.

#### Литература

1. Zhao W., Zhang T., Wang Y., Qiao J., Wang Z. Corrosion failure mechanism of associated gas transmission pipeline. *Materials*, 2018, Vol. 11, issue 10, Art. 1935. (In Eng).
2. Kermani M.B., Harrop D. The impact of corrosion on the oil and gas industry. *SPE Production & Facilities*, 1996, Vol. 11, issue 3, P. 186–190. (In Eng).
3. Shi F., Zhang L., Yang J., Lu M., Ding J., Li H. Polymorphous  $\text{FeS}$  corrosion products of pipeline steel under highly sour conditions. *Corrosion Science*, 2016, Vol. 102, P. 103–113. (In Eng).
4. Smith S.N. A proposed mechanism for corrosion in slightly sour oil and gas production, NACE, in: Conference: International Corrosion Congress At, Houston, TX, 1993. (In Eng).
5. Ning J., Zheng Y., Brown B., Young D., Nesci S. The role of pyrite in localized  $\text{H}_2\text{S}$  corrosion of mild steel. NACE INTERNATIONAL, Corrosion Conference and Expo, 2017, URL: <https://www.icmt.ohio.edu/documents/NACE2017/C2017-9251.pdf> (accessed: 25.05.2026). (In Eng).
6. Kim Y.-S., Kim J.-G. Corrosion behavior of pipeline carbon steel under different iron oxide deposits in the district heating system, *Metals*, 2017, Vol. 7, issue 5, Art. 182. (In Eng).
7. Nava N., Sosa E., Alamilla J.L., Knighth C., Contreras A. Field sludge characterization obtained from inner of pipelines. *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, issue 11, P. 2652–2656. (In Eng).
8. Kermani B., Martin J.W., Esaklul K.A. Materials design strategy: effects of  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  Corrosion on Materials Selection, 2006. (In Eng).
9. Brondel D., Edwards R., Hayman A., Hill D.,

Табл. 10. Проникающая способность ингибитора коррозии через сидерит, в зависимости от концентрации ингибитора коррозии (температура среды — 20 °С, толщина отложений — 0,5 мм)

Tab. 10. Penetrating ability of the corrosion inhibitor through siderite, depending on the concentration of the corrosion inhibitor (ambient temperature — 20 °С, sediment thickness — 0,5 mm)

| $C_0$ , мг/л | $M_t$ (72 ч), мг | Доля проникшего, % | Доля адсорбированного, % | Доля в донорной камере, % |
|--------------|------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| 10           | 0,05             | 5                  | 35,06                    | 59,94                     |
| 25           | 0,125            | 5                  | 35,06                    | 59,94                     |
| 50           | 0,251            | 5,02               | 35,05                    | 59,93                     |
| 100          | 0,501            | 5,01               | 35,07                    | 59,92                     |
| 250          | 1,257            | 5,03               | 35,05                    | 59,92                     |
| 500          | 2,514            | 5,03               | 35,05                    | 59,92                     |

Табл. 11. Проникающая способность ингибитора коррозии через сидерит, в зависимости от температуры (концентрация ингибитора — 100 мг/л, толщина отложений — 0,5 мм)

Tab. 11. Penetrating ability of the corrosion inhibitor through siderite, depending on temperature (inhibitor concentration — 100 mg/l, sediment thickness — 0,5 mm)

| T, °С | $M_t$ (72 ч), мг | Доля проникшего, % | Доля адсорбированного, % | Доля в донорной камере, % |
|-------|------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| 25    | 0,501            | 5,01               | 35,07                    | 59,92                     |
| 40    | 0,686            | 6,86               | 23                       | 70,14                     |
| 60    | 1,057            | 10,57              | 12,6                     | 76,83                     |
| 80    | 2,24             | 22,4               | 6,26                     | 71,34                     |

Табл. 12. Проникающая способность ингибитора коррозии через сидерит, в зависимости от толщины отложений (концентрация ингибитора — 100 мг/л, температура среды — 20 °С)

Tab. 12. Penetrating ability of the corrosion inhibitor through siderite, depending on the thickness of the deposits (inhibitor concentration — 100 mg/l, ambient temperature — 20 °С)

| L, мм | $M_t$ (72ч), мг | Доля проникшего, % | Доля адсорбированного, % | Доля в донорной камере, % |
|-------|-----------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| 0.5   | 0,501           | 5,01               | 35,07                    | 59,92                     |
| 1     | 0,251           | 2,51               | 52,6                     | 44,89                     |
| 2     | 0,125           | 1,25               | 69,2                     | 29,55                     |
| 3     | 0,084           | 0,84               | 77,2                     | 21,96                     |

- Mehta S., Semerad T. Corrosion in the oil industry. *Oilfield Review*, 2014, Vol. 6, issue 2, P. 4–18. (In Eng).
10. Dariva C.G., Galio A.F. Corrosion inhibitors-principles, mechanisms and applications. London: InTechOpen, 2014, P. 365–379. (In Eng).
  11. NACE 1D182 – wheel test method used for evaluation of film-persistent corrosion inhibitors for oilfield applications. *Engineering*, 2017, 360 p. (In Eng).
  12. Migahed M.A., Nassar I.F. Corrosion inhibition of tubing steel during acidization of oil and gas wells. *Electrochimica Acta*, 2008, Vol. 53, issue 6, P. 2877–2882. (In Eng).
  13. Al-Harthy S., Bustos O.A., Samuel M., Still J., Land S., Fuller M.J., Hamzah N.E., Parapat. Options for High-Temperature Well Stimulation. *Oilfield Review*, 2008, Vol. 20, issue 4, P. 52–62. (In Eng).
  14. Jacobs I.C., Thome M.A. Asphaltene precipitation during acid stimulation treatments. *Proceedings - SPE International Symposium on Formation Damage Control*. Society of Petroleum Engineers, 1986, P. 131–136. (In Eng).
  15. Suzuki F. Precipitation of asphaltic sludge during acid stimulation treatment: cause, effect, and prevention. *Proceedings of the SPE Western Regional Meeting* (Anchorage, Alaska, 26–28 May 1993), Society of Petroleum Engineers, 1993, SPE-26036-MS. (In Eng).
  16. Bentiss F., Lebrini M., Lagrenée M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corrosion Science*, 2005, Vol. 47, issue 12, P. 2915–2931. (In Eng).
  17. Noor E. A., Al-Moubaraki A. H. Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'-(X)-styryl] pyridinium iodides/hydrochloric acid systems. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, Vol. 110, issue 1, P. 145–154. (In Eng).
  18. Martinez S., Stern I. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*, 2002, Vol. 199, issue 1–4, P. 83–89. (In Eng).
  19. Singh A.K., Quraishi M.A. Effect of cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 2010, Vol. 52, 152–160. (In Eng).
  20. Tawfik S. M., Sayed A., Aiad I. Corrosion inhibition by some cationic surfactants in oil fields. *Journal Surfactants Detergents*, 2012, Vol. 15, P. 577–585. (In Eng).
  21. Liu X., Okafor P. C., Zheng Y. G. The inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion of N80 mild steel in single liquid phase and liquid/particle two-phase flow by aminoethyl imidazoline derivatives. *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, issue 4, P. 744–751. (In Eng).
  22. Okafor P.C., Zheng Y. Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, issue 4, P. 850–859. (In Eng).
  23. Cruz J., Martínez-Aguilera L.M.R., Salcedo R., Castro M. Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: an ab initio DFT study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2001, Vol. 85, issue 4–5, P. 546–556. (In Eng).
  24. Edwards A., Osborne C., Webster S., Klenerman D., Joseph M., Ostovar P., Doyle M. Mechanistic studies of the corrosion inhibitor oleic imidazoline. *Corrosion Science*, 1994, Vol. 36, issue 2, P. 315–325. (In Eng).
  25. Jayaraman A., Saxena R.C. *Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems*, 1996. (In Eng).
  26. Jawich M.W.S., Oweimreen G.A., Ali S.A. Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: a study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbon dioxide-saturated saline medium. *Corrosion Science*, 2012, Vol. 65, P. 104–112. (In Eng).
  27. Zhang J., Liu J., Yu W., Yan Y., You L., Liu L. Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline. *Corrosion Science*, 2010, Vol. 52, P. 2059–2065. (In Eng).
  28. Farelas F., Ramirez A., Cárdenas L., Norte, Atepehuacan S.B. Carbon dioxide corrosion inhibition of carbon steels through bis-imidazoline and imidazoline compounds studied by EIS. *International Journal of Electrochemical Science*, 2010, Vol. 5, issue 6, P. 797–814. (In Eng).
  29. Mohamed H., El-Lateef A., Abbasov V.M., Aliyeva I., Ismayilov T.A. Corrosion protection of steel pipelines against CO<sub>2</sub> corrosion-A review. *Chemistry Journal*, 2012, Vol. 2, issue 2, P. 52–63. (In Eng).
  30. Braga T.G., Martin R.L., McMahon J.A. Combinations of imidazolines and wetting agents as environmentally acceptable corrosion inhibitors. 2002, U.S. Patent No. 6,338,819. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (In Eng).
  31. Ramachandran S., Tsai B.L., Blanco M., Chen H., Tang Y., Goddard W.A. Self-assembled monolayer mechanism for corrosion inhibition of iron by imidazolines. *Langmuir*, 1996, Vol. 12, issue 26, P. 6419–6428. (In Eng).
  32. Liu X., Chemical S., Ma H., Liu G., Shen L. Protection of iron corrosion by stearic acid and stearic imidazoline self-assembled monolayers. *Applied Surface Science*, 2006, Vol. 253, issue 2, P. 814–820. (In Eng).
  33. Choi Y.-S., Hassani S., Vu T.N., Nesic S., Abas A.Z.B., Nor A. M., Suhor M. F. corrosion inhibition of carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S environments. *CORROSION 2018*, Phoenix, Arizona, USA. Paper No. NACE-2018-11193. (In Eng).
  34. Hernández-Gayosso M.J., Zavala-Olivares G., Bautista-Fragoso S., Blanco-del Valle G.E., Godínez-Oidor D.M., Rodríguez-Gómez V. A. Corrosion Behavior of API 5L X52 Steel under High Concentrations of H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Gases. *Materials Sciences and Applications*, 2006, Vol. 7, issue 10, P. 623–643. (In Eng).
  35. Карачевский Д.Ю., Валежанин И.В., Гилаев Р.Г., Сидоров Д.А., Белялов А.Г., Вережкин А.Г. Влияние отложений минеральных солей и продуктов коррозии на поверхности металла на эффективность ингибиторной защиты // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2025. № 3. С. 89–108.
  36. Черняева Е.Ю., Саяпова В.В., Алимбекова С.Р., Гусаков В.Н., Волошин А.И., Докичев В.А. Влияние полисахаридов на коррозионную стойкость углеродистой стали // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 5. С. 32–36.
  37. Даминов А.А., Рагулин В.В., Волошин А.И., Телин А.Г. Современная практика применения противокоррозионной защиты оборудования нефтедобывающих скважин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2020. № 6. С. 30–44.

## ENGLISH

### Results

The study of the diffusion properties of an imidazoline corrosion inhibitor (CI) through model mineral deposits (hematite, pyrite, siderite) revealed fundamental patterns of mass transfer and adsorption. It was established that the mineral composition of deposits is the determining factor for inhibition efficiency. Pyrite deposits form an extreme diffusion barrier: under standard conditions (25 °C, 0.5 mm thickness), only 3.1 % of the CI penetrates the layer, while 58.1 % of the substance is irreversibly bound to the mineral due to chemisorption on active Fe<sup>2+</sup> centers. Hematite, conversely, has high permeability (13.6 % CI penetrated) and moderate adsorption capacity (11.9 %), due to weak physical interactions. Siderite

occupies an intermediate position (5.0 % penetrated, 35.1 % adsorbed CI). It was shown that increasing the temperature to 80 °C is critical for overcoming diffusion barriers: CI penetration increases by 2.5 times (hematite), 5.3 times (pyrite), and 4.5 times (siderite), with a simultaneous decrease in adsorption losses by 2–6 times. Increasing the deposit layer thickness to 3 mm leads to a catastrophic drop in CI penetration (especially for pyrite — by 60 times). At the same time, concentration invariance was proven: the relative fractions of penetrated and adsorbed inhibitor do not depend on the initial concentration in the range of 10–500 mg/l.

## Conclusions

1. The phase composition of deposits dictates the inhibition strategy. Pyrite requires a mandatory increase in CI dosage due to high chemisorption losses; hematite is the safest in terms of diffusion; and siderite acts as a “buffer” adsorbent that quickly saturates in carbonate environments.
2. Heating the medium is the most effective tool for intensifying CI transport through dense deposits (especially sulfide ones). For systems with pyrite deposits, a temperature regime  $>60\text{ }^{\circ}\text{C}$  is a technological necessity.

3. The fact that the percentage distribution of CI between the donor chamber, adsorption layer, and receptor does not depend on the initial concentration allows for simplified mathematical modeling and prediction of under-deposit corrosion rates.
4. A model accounting for the competition between the metal surface and deposits for CI molecules is proposed. Monitoring the mineral composition of deposits should become a mandatory step in designing corrosion protection technologies and calculating working reagent dosages.

## References

1. Zhao W., Zhang T., Wang Y., Qiao J., Wang Z. Corrosion failure mechanism of associated gas transmission pipeline. *Materials*, 2018, Vol. 11, issue 10, Art. 1935. (In Eng).
2. Kermani M.B., Harrop D. The impact of corrosion on the oil and gas industry. *SPE Production & Facilities*, 1996, Vol. 11, issue 3, P. 186–190. (In Eng).
3. Shi F., Zhang L., Yang J., Lu M., Ding J., Li H. Polymorphous FeS corrosion products of pipeline steel under highly sour conditions. *Corrosion Science*, 2016, Vol. 102, P. 103–113. (In Eng).
4. Smith S.N. A proposed mechanism for corrosion in slightly sour oil and gas production, NACE, in: Conference: International Corrosion Congress At, Houston, TX, 1993. (In Eng).
5. Ning J., Zheng Y., Brown B., Young D., Nescic S. The role of pyrite in localized  $\text{H}_2\text{S}$  corrosion of mild steel. NACE INTERNATIONAL, Corrosion Conference and Expo, 2017, URL: <https://www.icmt.ohio.edu/documents/NACE2017/C2017-9251.pdf> (accessed: 25.05.2026). (In Eng).
6. Kim Y.-S., Kim J.-G. Corrosion behavior of pipeline carbon steel under different iron oxide deposits in the district heating system, *Metals*, 2017, Vol. 7, issue 5, Art. 182. (In Eng).
7. Nava N., Sosa E., Alamilla J.L., Knigth C., Contreras A. Field sludge characterization obtained from inner of pipelines. *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, issue 11, P. 2652–2656. (In Eng).
8. Kermani B., Martin J.W., Esakul K.A. Materials design strategy: effects of  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  Corrosion on Materials Selection, 2006. (In Eng).
9. Brondel D., Edwards R., Hayman A., Hill D., Mehta S., Semerad T. Corrosion in the oil industry. *Oilfield Review*, 2014, Vol. 6, issue 2, P. 4–18. (In Eng).
10. Dariva C.G., Galio A.F. Corrosion inhibitors-principles, mechanisms and applications. London: InTechOpen, 2014, P. 365–379. (In Eng).
11. NACE 1D182 – wheel test method used for evaluation of film-persistent corrosion inhibitors for oilfield applications. *Engineering*, 2017, 360 p. (In Eng).
12. Migahed M.A., Nassar I.F. Corrosion inhibition of tubing steel during acidization of oil and gas wells. *Electrochimica Acta*, 2008, Vol. 53, issue 6, P. 2877–2882. (In Eng).
13. Al-Harthi S., Bustos O.A., Samuel M., Still J., Land S., Fuller M.J., Hamzah N.E., Parapat. Options for High-Temperature Well Stimulation. *Oilfield Review*, 2008, Vol. 20, issue 4, P. 52–62. (In Eng).
14. Jacobs I.C., Thome M.A. Asphaltene precipitation during acid stimulation treatments. *Proceedings – SPE International Symposium on Formation Damage Control. Society of Petroleum Engineers*, 1986, P. 131–136. (In Eng).
15. Suzuki F. Precipitation of asphaltic sludge during acid stimulation treatment: cause, effect, and prevention. *Proceedings of the SPE Western Regional Meeting* (Anchorage, Alaska, 26–28 May 1993), Society of Petroleum Engineers, 1993, SPE-26036-MS. (In Eng).
16. Bentiss F., Lebrini M., Lagrenée M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/ $2,5\text{-bis}(\text{n-thienyl})\text{-}1,3,4\text{-thiadiazoles/}$ hydrochloric acid system. *Corrosion Science*, 2005, Vol. 47, issue 12, P. 2915–2931. (In Eng).
17. Noor E. A., Al-Moubaraki A. H. Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/ $1\text{-methyl-}4[4\text{'-(X)-styryl}]\text{pyridinium}$  iodides/hydrochloric acid systems. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, Vol. 110, issue 1, P. 145–154. (In Eng).
18. Martinez S., Stern I. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*, 2002, Vol. 199, issue 1–4, P. 83–89. (In Eng).
19. Singh A.K., Quraishi M.A. Effect of cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 2010, Vol. 52, P. 152–160. (In Eng).
20. Tawfik S. M., Sayed A., Aiad I. Corrosion inhibition by some cationic surfactants in oil fields. *Journal Surfactants Detergents*, 2012, Vol. 15, P. 577–585. (In Eng).
21. Liu X., Okafor P. C., Zheng Y. G. The inhibition of  $\text{CO}_2$  corrosion of N80 mild steel in single liquid phase and liquid/particle two-phase flow by aminoethyl imidazoline derivatives. *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, issue 4, P. 744–751. (In Eng).
22. Okafor P.C., Zheng Y. Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions. *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, issue 4, P. 850–859. (In Eng).
23. Cruz J., Martínez-Aguilera L.M.R., Salcedo R., Castro M. Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: an ab initio DFT study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2001, Vol. 85, issue 4–5, P. 546–556. (In Eng).
24. Edwards A., Osborne C., Webster S., Klenerman D., Joseph M., Ostovar P., Doyle M. Mechanistic studies of the corrosion inhibitor oleic imidazoline. *Corrosion Science*, 1994, Vol. 36, issue 2, P. 315–325. (In Eng).
25. Jayaraman A., Saxena R.C. Corrosion inhibitors in hydrocarbon systems, 1996. (In Eng).
26. Jawich M.W.S., Oweimreen G.A., Ali S.A. Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: a study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbon dioxide-saturated saline medium. *Corrosion Science*, 2012, Vol. 65, P. 104–112. (In Eng).
27. Zhang J., Liu J., Yu W., Yan Y., You L., Liu L. Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline. *Corrosion Science*, 2010, Vol. 52, P. 2059–2065. (In Eng).
28. Farelas F., Ramirez A., Cárdenas L., Norte, Atepehuacan S.B. Carbon dioxide corrosion inhibition of carbon steels through bis-imidazoline and imidazoline compounds studied by EIS. *International Journal of Electrochemical Science*, 2010, Vol. 5, issue 6, P. 797–814. (In Eng).
29. Mohamed H., El-Lateef A., Abbasov V.M., Aliyeva I., Ismayilov T.A. Corrosion protection of steel pipelines against  $\text{CO}_2$  corrosion-A review. *Chemistry Journal*, 2012, Vol. 2, issue 2, P. 52–63. (In Eng).
30. Braga T.G., Martin R.L., McMahon J.A. Combinations of imidazolines and wetting agents as environmentally acceptable corrosion inhibitors. 2002, U.S. Patent No. 6,338,819. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (In Eng).
31. Ramachandran S., Tsai B.L., Blanco M., Chen H., Tang Y., Goddard W.A. Self-assembled monolayer mechanism for corrosion inhibition of iron by imidazolines. *Langmuir*, 1996, Vol. 12, issue 26, P. 6419–6428. (In Eng).
32. Liu X., Chemical S., Ma H., Liu G., Shen L. Protection of iron corrosion by stearic acid and stearic imidazoline self-assembled monolayers. *Applied Surface Science*, 2006, Vol. 253, issue 2, P. 814–820. (In Eng).
33. Choi Y.-S., Hassani S., Vu T.N., Nescic S., Abas A.Z.B., Nor A. M., Suhor M. F. Corrosion inhibition of carbon steel in supercritical  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  environments. *CORROSION* 2018, Phoenix, Arizona, USA. Paper No. NACE-2018-11193. (In Eng).
34. Hernández-Gayosso M.J., Zavala-Olivares G., Bautista-Fragoso S., Blanco-del Valle G.E., Godínez-Oidor D.M., Rodríguez-Gómez V.A. Corrosion Behavior of API 5L X52 Steel under High Concentrations of  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  Gases. *Materials Sciences and Applications*, 2006, Vol. 7, issue 10, P. 623–643. (In Eng).
35. Karachevsky D.Yu., Valekzhanin I.V., Gilaev R.G., Sidorov D.A., Belyalov A.G., Verevkin A.G. The effect of deposits of mineral salts and corrosion products on the metal surface on the effectiveness of inhibitory protection. *Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2025, issue 3,

Р. 89–108. (In Russ).  
36. Chernyaeva Ye.Yu., Sayapova V.V., Alimbekova S.R., Gusakov V.N., Voloshin A.I., Dokichev V.A. Influence of polysaccharides on corrosive resistance of carbon steel.

Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018, issue 5, P. 32–36. (In Russ).  
37. Daminov A.A., Ragulin V.V., Voloshin A.I., Telin A.G. Current practice of anti-corrosion

protection of oil well equipment. Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products, 2020, issue 6, P. 30–44. (In Russ).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ | INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Валекжанин Илья Владимирович**, начальник отдела борьбы с осложнениями, Уфимский филиал ООО «РН-Проектирование Добыча» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Уфа, Россия  
Для контактов: [valekzhaniniv@rn-pd-ufa.rosneft.ru](mailto:valekzhaniniv@rn-pd-ufa.rosneft.ru)

**Карачевский Даниил Юрьевич**, аспирант, лаборатория органических функциональных материалов, Уфимский Институт химии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия; ведущий специалист, отдел борьбы с осложнениями, Уфимский филиал ООО «РН-Проектирование Добыча» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Уфа, Россия  
Для контактов: [dy\\_karachevskii@rn-pd-ufa.rosneft.ru](mailto:dy_karachevskii@rn-pd-ufa.rosneft.ru)

**Носов Василий Викторович**, начальник управления химизации производственных процессов, Уфимский филиал ООО «РН-Проектирование Добыча» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Уфа, Россия

**Никонорова Арина Александровна**, студент, ИХТИ УГНТУ в г. Стерлитамаке, Стерлитамак, Россия

**Ситдилов Виль Даянович** – д.ф.-м.н., эксперт, Филиал ООО «РН-ГИР» в городе Уфа — БашНИПИнефть, Уфа, Россия; ст. науч. сотрудник, Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия

**Valekzhanin Ilya Vladimirovich**, head of the department for combating complications, Branch of “RN-GIR” LLC in the city of Ufa – BashNIPIneft, Ufa, Russia  
Corresponding author: [valekzhaniniv@rn-pd-ufa.rosneft.ru](mailto:valekzhaniniv@rn-pd-ufa.rosneft.ru)

**Karachevsky Daniil Yurievich**, postgraduate student, laboratory of organic functional materials, Ufa Institute of Chemistry, a separate structural unit of the Federal State Budgetary Scientific Institution Ufa Federal Research Center of the RAS, Ufa, Russia; leading specialist, department of complications management, Branch of “RN-GIR” LLC in the city of Ufa – BashNIPIneft, Ufa, Russia  
Corresponding author: [dy\\_karachevskii@rn-pd-ufa.rosneft.ru](mailto:dy_karachevskii@rn-pd-ufa.rosneft.ru)

**Nosov Vasily Viktorovich**, head of the production process chemicalization department, Branch of “RN-GIR” LLC in the city of Ufa – BashNIPIneft, Ufa, Russia

**Nikonorova Arina Alexandrovna**, student, IHTI UGNTU in Sterlitamak, Sterlitamak, Russia

**Sitdikov Vil Dayanovich**, doctor of physical and mathematical sciences, expert, Branch of “RN-GIR” LLC in the city of Ufa – BashNIPIneft, Ufa, Russia; senior research fellow, Institute of Molecular and Crystal Physics of the Ufa Scientific Center of the RAS, Ufa, Russia



## Межрегиональная специализированная выставка **СахаПромЭкспо. Недра Якутии. Нефть и Газ.**

**Логистика. Спецтехника. Экология**

**СИБЭКС** SERVICE

ООО «Выставочная компания Сибэкспосервис», г. Новосибирск  
Тел.: +7 (383) 335-63-50, e-mail: [vk ses@yandex.ru](mailto:vk ses@yandex.ru), [www.ses.net.ru](http://www.ses.net.ru)

**03–04  
декабря**

**г.Якутск  
2026**

**ЭКСПОЗИЦИЯ  
НЕФТЬ ГАЗ**

Генеральный информационный партнер