

УДК 620.197.3

## ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ, НАВОДОРОЖИВАНИЯ И ПРАФИНООТЛОЖЕНИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*д. т. н., проф. Волошин В. Ф., к. х. н., доц. Скопенко В. С., Волошина В. В.*

*Ключевые слова:* ингибитор, наводороживание, парафиноотложение, сероводород

**Проблема.** Для добычи нефти и газа в Прикаспийской нефтегазоносной провинции (Астраханское, Тенгизское, Оренбургское и Карачаганакское ГКМ) содержащей сероводород, углекислый газ и кислород необходимо создать новые композиционные ингибиторы [1 - 8]. Газ этих месторождений (Карачаганакское ГКМ) характеризуется высоким содержанием сероводорода (до 4 % молн.), маркаптанов (0,8 % мольн), углекислого газа (более 5 % мольн) и кислорода (насыщенной – при данной температуре). Важной особенностью продукции Карачаганакского ГКМ является высокое содержание тяжелых углеродов  $C_{5-8}$ , достигающее величины  $580 \text{ г/м}^3$ . При  $P=60 \text{ кГс/см}^2$  и  $t=30^\circ\text{C}$  в жидкую фазу переходит 96,5 % тяжелых углеводородов. Содержание воды в конденсате - 1 % массы. Конденсат Карачаганакское ГКМ парафинового строения, с высоким выходом светлых, высокосернистый.

**Анализ публикаций.** При относительно невысоком содержании твердых парафинов (2 – 4 %), конденсаты КГКМ имеют большой интервал между температурами начала кристаллизации и полного их застывания ( $43 - 47^\circ\text{C}$ ), выпадение парафинов происходит при положительных значениях температур. Наличие в продукции кислых компонентов ( $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ ), высокое потенциальное содержание сернистого конденсата свидетельствует о ее высокой коррозионной активности. Склонность к парафиноотложениям в условиях ее подготовки к транспортировке приводит к нарушениям технологических режимов этих процессов [5 - 8].

Эта проблема очень актуальна. **Цель работы** заключается в создании новых ингибиторов для защиты технологического оборудования новых газоконденсатных месторождений от коррозии и парафиноотложений.

Для исследований использовали агрессивные среды соответствующие ПНП.

Прикаспийская нефтегазоносная провинция (ПНП) расположена на юго-востоке европейской части Российской Федерации и занимает частично территорию Нижнего Поволжья и Запад Казахстана в пределах Прикаспийской низменности. Она включает в пределах Российской Федерации восточные и юго-восточные районы Волгоградской и Саратовской областей, Оренбургскую обл., большую часть Астраханской области, северные районы Республики Калмыкия, Западно-Казахстанскую обл., Атыраускую обл., северную часть Мангысауской обл. и запад Актюбинской обл. Казахстана. площадь провинции  $512 \text{ тыс. км}^2$ . По системе крупных разломов фундамента она со-членяется на северо-западе и севере с крупными структурными элементами

Волго-Уральской нефтегазоносной провинции – Бузулуккой впадиной и Соль-Илецким выступом, с востока – со складчатыми сооружениями Урала; с юга – Северо-Усторжской синеклизой и юго-западе в Кряжем Карпинского.

Провинция приурочена к одноименной синеклизе, фундамент ее дорифейского возраста вскрыт скважинами лишь на западном и северном обрамлениях. В состав провинции включен также Бузачинский свод.

В строении осадочного чехла принимают участие доплитный рефейско-вендский и ортоплатформенный (нижний палеозой – кайнозой) тектонический комплексы.

В осадочном чехле выделяются два нефтегазоносных мегакомплексы – подсолевой и надсолевой, резко различающихся по строению и условиям нефтегазоносности. В подсолевых отложениях выделяются продуктивные комплексы: девона – преимущественно терригенный, верхнего девона – нижнего карбона – преимущественно карбонатный, верхнего карбона – нижней перми преимущественно терригенный. В пределах провинции выделено 4 нефтегазоносных области, включающие 7 нефтегазоносных районов и самостоятельный Бузагинский нефтеносный район.

Название областей: Волгоградско-Карачаганская НГО (площадь 46 тыс км<sup>2</sup>; глубина залегания 1,6 – 4,0 км); Астраханско-Калмыцкая НГО (площадь 67 тыс. км<sup>2</sup>; глубина залегания 4 км, толщина осадочного чехла 11 км):

а) Состав «кубовых остатков о переработки сырых легких пиридиновых оснований» (КОЛСЛПО): бензол 0,23; пиридин 0,44; α-пиколин 0,64; β+γ+2,6 лутидин 3,51; 2,4+2,5 лутидин 5,86; коллидин 6,34; анилин 13,88; μ-анилин+фенл 13,11; о-крезол 1,57; п-крезол+ μ-крезол 19,84; нафталин 1,40; хиналин 17,91; изохиналин 4,48;

б) кубовые остатки смывки («КОС») марки «А»: пиридин 1,50; 2-пиколин 1,85; β+γ 2,6 лутидин 3,79; 2,4+2,5 лутидин 12,14; коллидин 1,01; анилин 15,67; фенол 6,92; крезол+2,6 ксиленол 2,10; нафталин 15,36; п+μ-крезол 2,04; хинолин 19,34; изохинолин 10,70; хинальдин 8,97;

в) «сольвент тяжелый»: бензол+толуол 0,44; п-, μ-, о-ксилолы 0,46; стирол+μ-стирол 0,18; этилтолуол 0,14; мезитилен 0,14; мезитилен (1, 3, 5-триэтилбензол) 1,14; псевлокумол (1, 2, 4-триметилбензол) 0,67; гелимелитол 0,44; гидринден 4,64; инден 9,16; бензонитрил 5,71; дирол 0,50; пренитол 0,88; пендентифид 0,88; нафталин 58,82; тионафтен 5,0; бетаметилнафталин 3,71; альфаметилнафталин 1,21; дифенил 3,32; диметилнафталин 0,43; аценафтен 0,66; дифениленоксид 1,6;

г) «β-пиколиновая фракция»: 2,6-лутидин 21,8; β-пиколин 34,28; γ-пиколин 39,11; 2-этилпиридин 2,47; m, п-ксилол 0,15; о-ксилол 0,12; стирол 0,10.

д) «Кубовые остатки производства синтетических жирных кислот» («КОСЖК C<sub>21+</sub>») получают в результате ректификации сырых жирных кислот. Они представляют собой смесь высших жирных кислот C<sub>21</sub> и выше, в основном, ненасыщенных монокарбонных, а также неомыляемых веществ и продуктов конденсации и полимеризации. «КОСЖК C<sub>21+</sub>» выпускаются в соответствии с ОСТ 36-01182-80 в количестве 59 000 тон в год. Качество про-

дукта контролируется определением кислотного числа (от 50 до 700 мг КОН/г). Массовая доля жирных кислот (99,5 %), массовой долей воды (не более 0,5 %) и должно соответствовать нормам ОСТа.

е) «пиридин растворитель» («ПР»): пиридин 15,0;  $\alpha$ -пиколин 80,8;  $\beta$ -пиколин 0,81;  $\gamma$ -пиколин 0,14; *m*, *p*-ксилол 0,28; *o*-ксилол 0,13; бензол 0,23; стирол 0,34; толуол 0,65.

ё) «Кубовый остаток производства этилендиамина» («КОПЭ») получается из дихлорэтана и аммиака, после выделения из продуктов реакции диэтилен-триамина, пиперазина и этилендиамина. Качество кубового остатка производства этилендиамина («КОПЭ»): массовая доля азота, титрируют кислотой 19,5 - 22,0 %, массовая доля азота не менее 20 %; массовая доля не более 2,0 %; массовая доля минеральных примесей не более 0,2 %. Фракционный состав вакуум-разгонки при 1,3 КПа: фракция до 75°C не более 1,0 %; фракция 75 – 200°C не менее 23,0 %; кубовый остаток, 200°C составляет 65 – 75 %. Не допускается хранение «КОПЭ» совместно с окислителями и кислотами. Выпускается по ТУ 6-02-594-80 в количестве 1500 тонн в год.

ж) «Смесь продуктов восстановления нитробензола» («СПВН») получается при производстве анилина из нитробензола при его восстановлении водородом над катализатором при температуре 170 – 350°C. После получения сырой анилин отправляют на вакуумную перегонку, где отгоняется вода и анилин и остается кубовый остаток («КОАН»), в котором кроме смеси продуктов восстановления нитробензола («СПВН») содержится вода и мехпримеси: вода, масс % не более 0,2; мехпримеси, масс % не более 3 % «СПВН» («КОАН») получается в количестве 300 тонн в год. Цена на нее пока не установлена. Качество продукции контролируется путем определения плотности, оценки внешнего вида и других показателей и должно соответствовать нормам технологического регламента завода.

з) «Высококипящие фракции производства морфолина» («ВФПМ») образуется в качестве побочного продукта их иммиака, водорода, диэтиленгликоля паровой фазе при атмосферном давлении при каталитическом способе получения морфолина. В своем составе они содержат от 30 до 40% диэтиленгликоля и от 60 до 70 % аминоксодержащих соединений. «ВФПМ» реализуется заводом по цене 423 руб/тонна в количестве 900 – 100 тон в год. Качество его контролируется содержанием диэтиленгликоля и аминоксодержащих соединений и должно соответствовать ТУ 6-14-137-85.

и) «Топливная жидкость» («ТЖ») представляет собой смесь отработанных в производстве органического синтеза нефтепродуктов. Она выпускается по ТУ 6-14-10-12683 в количестве 6000 тонн в год.

Из этих фракций получены новые модификации комплексных ингибиторов коррозии и парафиноотложения «Д-5», «Д-5-1», «Д-5-2», «Д-5-3» отличающиеся качественным и количественным составом полученных компонентов. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 1

Влияние исследуемых веществ на процесс отложения парафина

№ п/п	Ингибиторы (фракции)	Эффективность, в % при дозировании ингибитора, масс %				
		0,01	0,02	0,05	0,1	0,50
1	«ВФПМ»	7,0	13,0	16,0	18,0	20,0
2	«СПВН» («КОАН»)	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0
3	«КОЭД»	16,0	20,0	24,0	25,0	27,0
4	«ТЖ» («Топливная жидкость»)	17,0	23,0	27,0	30,0	23,0
5	«КОСЖК С <sub>21+</sub> »	18,0	20,0	23,0	37,0	70,0
6	«КОПСЛПО» (кубовые остатки переработки легких пиридиновых оснований)	9,0	11,0	22,0	23,0	38,0
7	«Кубовые остатки смычки» («КОС»)	12,0	14,0	24,0	26,0	37,0
8	«Сольвент тяжелый» («СТ»)	11,0	13,0	24,0	26,0	38,0
9	Этаноламин	6,3	7,6	8,6	12,3	13,6
10	Диэталонамин	12,6	14,3	16,9	17,6	18,0
11	Триэталонамин	17,2	21,6	25,3	26,7	28,2
12	КОТЭДА (триэтилендиамин)	18,4	22,7	26,8	27,3	29,6
13	ПКАФФ (продукт конденсации алхилфенолов и формальдегида)	19,6	24,8	28,5	29,0	30,3
14	«Пиридин-растворитель»	8,0	10,5	30,2	31,2	31,3

Таблица 2

Влияние исследуемых веществ на скорость общей сероводородной коррозии и остаточную пластичность стали

№ п/п	Компоненты ингибиторов	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·час		Число перегибов до разрушения	
		Защитное действие, z %		Остаточная пластичность	
		Концентрация ингибиторов, мг/л		Концентрация ингибиторов, мг/л	
		250	500	250	500
1	«КОПСЛПО»	0,18/80,2	0,09/90,9	26,4/89,6	29,1/97,0
2	«Кубовые остатки смычки» («КОС»)	0,16/82,4	0,07/92,3	27,2/90,7	30,0/100
3	«Сольвент тяже-	0,17/81,3	0,08/91,1	26,4/89,6	29,1/97,0

	льй»				
4	«ВФПМ»	0,52/42,9	0,24/73,6	20,7/69,0	24,6/82,1
5	«СПВН» («КОАН»)	0,46/49,5	0,34/62,6	18,4/61,3	21,7/72,3
6	«КОПЭ»	0,28/69,2	0,17/81,3	27,8/92,7	31,0/100
7	«ТЖ»	0,31/65,9	0,24/73,6	23,9/79,7	29,8/96,3
8	«КОСЖК C <sub>21+</sub> »	0,72/20,6	0,60/34,1	12,4/41,3	19,7/65,7
9	«КОТЭДА»	0,22/70,4	0,16/82,0	26,6/83,2	29,7/99,9
10	«β-пиколиновая фракция»	0,17/82,4	0,08/91,1	20,6/69,0	24,5/82,0
11	«Пиридин-растворитель»	0,16/82,6	0,07/92,3	26,8/31,0	28,6/97,0

Таблица 3

Влияние ингибиторов на скорость общей сероводородной коррозии

Ингибитор	Температура, t°С	Число перегибов до разрушений		
		Остаточная пластичность z %, при концентрации ингибиторов мг/л		
		200	500	1000
«Д-5»	35	0,32/65,7	0,12/86,8	0,13/96,7
	60	0,66/61,3	0,24/85,3	0,06/98,6
«Д-5-1»	35	0,31/66,5	0,15/63,4	0,04/95,6
	60	0,62/63,7	0,30/82,4	0,06/98,6
«Д-5-2»	35	0,28/69,8	0,15/63,4	0,03/96,7
	60	0,59/65,3	0,30/82,4	0,06/98,6
«Д-5-3»	35	0,27/70,3	0,09/90,2	0,03/96,7
	60	0,59/65,3	0,16/91,0	0,02/96,9
«Dodicor 3242»	35	0,45/50,5	0,30/67,9	0,17/81,3
	60	1,07/37,1	0,55/70,4	0,32/81,4
«Dodiflow V3421»	35	0,6/31,9	0,25/72,5	0,14/84,6
	60	0,76/55,3	0,29/82,9	0,20/88,2

Кислотность электролита в опытах: hN=36 скорость коррозии Ст. 2 без ингибитора при t=35°С составляет 0,91 г/м<sup>2</sup>·час, а при t=60°С 1,7 г/м<sup>2</sup>·час. Коррозионный раствор: 5% NaCl+5 г/л HCl+H<sub>2</sub>S<sub>нас</sub>.

Таблица 4

Влияние ингибиторов на пластические свойства стали

Ингибитор	Температура, t°С	Скорость коррозии г/м <sup>2</sup> ·час		
		Защитное действие (z %) при концентрации ингибиторов мг/л		
		200	500	1000
«Д-5»	35	23,8/78,9	28,5/96,2	29,2/96,8
	60	24,3/82,0	29,2/98,7	29,5/99,7

«Д-5-1»	35	26,0/86,9	29,0/97,2	29,6/99,1
	60	25,8/86,2	28,6/95,6	30,0/100,0
«Д-5-2»	35	26,3/88,1	27,9/94,0	30,0/100,0
	60	26,9/90,5	29,6/98,2	30,0/100,0
«Д-5-3»	35	25,8/86,4	29,3/98,5	29,3/98,2
	60	24,6/82,8	29,6/99,0	30,0/100,0
«Dodicor 3242»	35	22,0/73,3/	23,9/82,9	28,5/94,6
	60	23,4/77,2	29,4/97,6	29,8/99,6
«Dodiflow V3421»	35	23,7/79,0	28,7/95,7	29,0/96,7
	60	24,5/81,7	29,4/98,0	30,0/100,0

Среднее число перегибов до разрушения в среде без ингибитора при температуре 35°C – 2, при температуре 60°C – 12.

Данные таблиц 2 и 3 показывают, что по защитной эффективности в условиях эксперимента все испытываемые ингибиторы находятся на высоком и приблизительно равном уровне. Несколько более эффективны «Д-5-1», «Д-5-2», «Д-5-3». Более низкие защитные свойства ингибиторов «Dodicor 3242» и «Dodiflow V3421» связано с тем, что в его составе находится больше антипарафиновых компонентов и растворителя.

Пластичность стали в присутствии ингибиторов выше при 60°C, чем при 35°C.

Таблица 5

Влияние ингибиторов на предотвращение парафина

Ингибитор	Защитное действие (z %) при концентрации ингибиторов мг/л				
	0,01	0,02	0,05	0,10	0,50
«Д-5»	4,0	7,0	20,0	24,0	55,0
«Д-5-1»	5,0	9,0	24,0	31,0	64,0
«Д-5-2»	7,0	10,0	30,0	44,0	72,0
«Д-5-3»	9,0	15,0	33,0	45,0	75,0
«Dodicor 3242»	10,0	16,0	32,0	46,0	62,0
«Dodiflow V3421»	6,0	15,0	31,0	44,0	77,0

Как следует из таблицы 5 влияние ингибиторов проявляется ощутимо лишь при значительных концентрациях (выше 0,05 % масс). Для нормальной работы основного технологического оборудования, кроме защитных свойств, практически важное значение имеют: температура застывания, вязкость, растворимость ингибитора в технологических жидкостях, из влияние на вспенивание амина-поглотителя сероводорода и на стабилизацию эмульсии «углеводород-вода». Температура застывания ингибиторов определялась по ГОС-

Ту 20287-74, а вязкость – по ГОСТу 33-66 с помощью вискозиметра ВПХ при температурах 20:0:-20°С. Результаты анализа приведены в таблице 6.

Таблица 6

Температура застывания и вязкости ингибиторов

Ингибитор	Температура застывания, °С	Вязкость, ССТ при температурах, °С		
		20	0	-20
«Д-5»	-35,4	18,4	76,0	652,0
«Д-5-1»	-37,0	21,6	94,0	734,5
«Д-5-2»	-40,0	22,0	98,0	874,0
«Д-5-3»	-42,0	12,0	38,0	626,0
«Dodisor 3242»	-2,0	1,56	2,79	12,9
«Dodiflow V3421»	-2,0	78,34	-	-

Все вышеприведенные ингибиторы полностью растворимы в бензине, конденсате, эталоне, а в минерализованной воде ограничено растворимы.

Пенообразующую способность ингибиторов оценивали по высоте слоя пены, образующей при продувании раствора ДАЭ воздухом [6 - 8]. Установлено, что все ингибиторы, кроме Dodiflow V3421, оказывают незначительное стимулирующее влияние на вспенивание ДАЭ (100 – 110 мм). Меньше других вызывает вспенивание ингибитор «Д-5-3» (50 – 70 мм). Наиболее низкие деэмульгирующие свойства у ингибиторов «Д-5-1», «Д-5-2», «Д-5-3». Некоторое влияние оказывает ингибитор Dodisor 3242 в его присутствии потери конденсата с водой составляет 1 % от первоначального объема. Причем, в интервале исследованных концентраций (100 – 110 мг/л) величина потерь не зависит от концентрации ингибитора. Иная зависимость обнаружена в присутствии ингибитора «Dodiflow V3421» с увеличением его концентрации потери конденсата с водой резко возрастает от 0 до 100 мг/л до 6 % при 500 мг/л, влияние ингибитора «Dodiflow V3421» и «Dodisor 3242» примерно одинаково.

**Вывод.** Впервые нами созданы новые ингибиторы «Д-5», «Д-5-1», «Д-5-2», «Д-5-3» по своим защитным свойствам от общей сероводородной коррозии и СКР превосходят ингибиторы рекомендуемые для Карачаганакского ГКМ и Астраханского ГКМ [1 - 8]. Эти и новые синтезированные [9 - 17] ингибиторы могут быть рекомендованы на всю Прикаспийскую нефтегазозонную провинцию (ПНЗ) для Вологодско-Карачаганакского НГО (площадь 46 тыс. км<sup>2</sup>; глубина залегания 1,6 – 4,0 км), Астраханско-Калмыкскую НГО (площадь 67 тыс. км<sup>2</sup>, максимальная толщина осадочного чехла 11 км, глуби-

на залегания 4,0 км) и на другие регионы СНГ.

## ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. **Волошин В. Ф., Бурмистров С. И., Грищенко А. С.** Реакции N-Аренсульфонил -1,4-бензохинондииминов с еналаминами / 2 Симпозиум по химии и технологии гетероциклических соединений горючих ископаемых. Тезисы докладов. - Донецк, 1973. – С. 198 – 199.
2. **Волошин В. Ф., Коваль И. В., Кремлев М. М.** Исследование в области химии. Производные 8-хинолинсульфиновой кислоты / Материалы 3-го симпозиума по химии и технологии гетероциклических соединений. – Донецк, 1978. – С. 7 – 9.
3. **Волошин В. Ф., Мазалевская Л. А., Романенко И. В.** Изучение сорбции моно-, бигетариллов и их четвертичных солей на железном электроде / Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тез. докл. 8-го Всесоюзного симпозиума. – Тарту, 1985. – С. 65 – 67.
4. **Волошин В. Ф., Романенко И. В., Мазалевская Л. А.** Бихиномины как ингибирующие соединения / Защита металлов. – М., 1989. – т. 25. – Вып. 4. – С. 996 – 998.
5. **Coll E. R.** Evaluation of corrosion monitoring methods in oilfield Systems / Mater Performce, 1989. – 18. - № 9 1. – P. 16 – 21.
6. **Лившиц Л. С.** Пути повышения стойкости против коррозионных разрушений трубопроводов, транспортирующий природный газ, содержащий сероводород. – М., ВНИИСТ, 1988. – 65 с.
7. **Гонник А. А.** Коррозия нефтепромышленного оборудования, возможности ее прогнозирования и пути снижения / РНТС ВНИИОЭНГ. Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. – 1987. - № 1. – С. 73 – 78.
8. **Гонник А. А., Гетьманский М. Д., Шестаков А. А.** Методы контроля коррозии и наводороживания трубопроводов, транспортирующих нефтяной газ / Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. – 1981. - № 1. – С. 81 – 85.
9. А. с. 146 9815 С07Д 413/04, С23F 11/14 2-Фенил-4(бензимидазоллил-2)хинолин и его четвертичные соли как ингибиторы коррозии стали в кислых и сероводородсодержащих / В. Ф. Волошин, И. В. Романенко, Г. В. Куркурин. № 4210369. Заявл. 16.03.87. Зарег. 01.12.88. – 11 с.
10. А. с. 1524446 С07Д 213/20 1-Ферроценил четвертичные пиридиниевые соли как ингибиторы коррозии / В. Ф. Волошин, Г. Н. Ященко, Е. Ю. Нестерова. № 4252672. Заявл. 25.05.87. Зарег. 22.07.89. – 6 с.
11. А. с. 1327508 С07Д 15/02, 11/14 Ферроценсодержащие четвертичные соли в качестве ингибиторов коррозии стали в кислой среде / В. Ф. Волошин, Г. Н. Ященко, Е. Ю. Нестерова. № 3929014. Заявл. 12.07.85. Зарег. 01.04.87. – 6 с.
12. А. с. 1236774 С23F 11/04, 11/14 Ингибитор сероводородной коррозии стали / В. Ф. Волошин, Л. А. Мазалевская, В. С. Бакуменко. № 3806529. Заявл. 17.07.84. Зарег. 08.02.86. – 6 с.



13. А. с. 1403668 С23F 11/00 Ингибитор сероводородной коррозии стали / В. Ф. Волошин, В. Ф. Кривошеев, В. И. Киченко. № 4131798. Заявл. 07.10.86. Зарег. 15.02.88. – 10 с.

14. А. с. 1536861 С23F 11/04 Ингибитор сероводородной коррозии черных металлов / В. Ф. Волошин, Л. А. Мазалевская, В. С. Скопенко. № 4424435. Заявл. 12.05.88. Зарег. 15.09.89. – 80 с.

15. А. с. 655167 С23F 11/04 Способ защиты углеродистой стали от кислотной коррозии / В. Ф. Волошин, И. Н. Жуков, В. С. Скопенко. № 201341. Заявл. 08.04.74. Зарег. 07.12.78. – 11 с.

16. А. с. 1149587 С07С 93/04, С07Д 295/08, 295/02, С23F 11/04 Способ получения ингибитора коррозии сталей в сероводородсодержащих средах / В. Ф. Волошин, Л. А. Мазалевская, В. С. Скопенко. № 3438749. Заявл. 12.05.82. Зарег. 08.12.84. – 20 с.

17. А. с. 1159596 С07С 93/04, С23F 11/04 Способ получения ингибиторов коррозии в сероводородсодержащих средах / В. Ф. Волошин, В. С. Скопенко, В. С. Бакуменко. № 4251159. Заявл. 19.03.87. Зарег. 14.02.89. – 8 с.