

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

АЗИМОВ ЛАЗИЗБЕК АЗАМАТ ЎҒЛИ

**АМИНЛАР БИЛАН ГАЗЛАРНИ ТОЗАЛАШ ЖАРАЁНИДА ПЎЛАТНИ
КОРРОЗИЯДАН ИНГИБИРЛАШНИНГ ФИЗИК–КИМЁВИЙ
АСОСЛАРИ**

02.00.04 - Физик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2021

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
Chemical sciences**

Азимов Лазизбек Азамат ўғли

Аминлар билан газларни тозалаш жараёнида пўлатни коррозиядан
ингибирлашнинг физик-кимёвий асослари. 3

Азимов Лазизбек Азамат угли

Физико-химические основы ингибирования коррозии стали в процессе
очистки газов аминами. 21

Azimov Lazizbek Azamat ugli

Physical and chemical principles of steel corrosion inhibition in process of gas
purification by amines. 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works. 42

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

АЗИМОВ ЛАЗИЗБЕК АЗАМАТ ЎҒЛИ

**АМИНЛАР БИЛАН ГАЗЛАРНИ ТОЗАЛАШ ЖАРАЁНИДА ПЎЛАТНИ
КОРРОЗИЯДАН ИНГИБИРЛАШНИНГ ФИЗИК–КИМЁВИЙ
АСОСЛАРИ**

02.00.04 - Физик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.4.PhD/K232 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.ik-kimyو.nuuz.uz) ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Акбаров Ҳамдам Икромович
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Қутлимуротова Нигора Хақимовна
кимё фанлари доктори, доцент

Бердимуродов Элёр Тўхлиевич
кимё фанлари бўйича PhD, доцент

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё-технология институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашининг 2021 йил «18» 12 соат 11⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (99871)227-12-24, факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (130) рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (99871)227-12-24, факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail: nauka@nuu.uz).

Диссертация автореферати 2021 йил « 6 » 12 кун таркатилди.

(2021 йил « 6 » 12 даги 18- рақамли реестр баённомаси).



З.А. Сманова

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д.А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш котиби, к.ф.д.

М.Г. Мухамедиев

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, к.ф.д., профессор

Кириш (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда саноатнинг турли тармоқларида металллар коррозиясини олдини олиш ва ундан сақлашда ишлатиладиган ингибиторлар ва антикоррозион қопламаларга талаб ортиб бормоқда. Шу билан бирга асосий эътибор экологик хавфсиз, иқтисодий тарафдан талабга жавоб берувчи маҳаллий хомашёларга қаратилмоқда. Индивидуал ингибиторлардан воз кечган ҳолда саноат чиқиндилари ва иккиламчи маҳсулотлар асосида кўп компонентли ҳамда табиий бирикмалар асосида “яшил” ингибиторлар яратишга қизиқиш ортиб бормоқда. Шунинг учун коррозияга қарши ингибиторлар ва антикоррозион қопламаларни яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда коррозия ва ингибирлашнинг физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш, ушбу жараёнларнинг механизмларини аниқлаш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Металллар коррозиясини ингибирлаш жараёнининг термодинамик функцияларини аниқлаш, коррозияни ингибирлаш жараёнига турли адсорбцион моделларни қўллаш имкониятларини кўрсатиш ва жараённинг кинетик параметрлари ва термодинамик функцияларини аниқлаш, моддаларнинг ингибирлаш механизмини уларнинг кимёвий табиати ва иккинчи компонентнинг иштирокига боғлиқлигини ўрнатишда электрокимёвий усуллардан фойдаланиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикасида мустақиллик йилларида ишлаб чиқариш соҳаларига замонавий технологияларни қўллаш борасида кенг қамровли дастурлар яратилган. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «юқори сифат даражага ўтказиш йўли билан саноатни кўтариш, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида тайёр маҳсулотларни ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришни ва технологияларни ўзлаштириш» га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган¹. Шу сабабдан маҳаллий хомашёлар асосидаги ингибиторлар ва антикоррозион қопламалар яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги 4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Қарорлари, шунингдек, мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони

технологиялар ривожланишининг VII. Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Жахонда олимлар томонидан олиб борилаётган кўпгина илмий-тадқиқот ишлари коррозия ингибиторларининг янги авлодини ишлаб чиқаришга бағишланган. Адабиётлар шарҳи шуни кўрсатадики, жуда кўп ишлар (Ю.Р. Эванс, Т.П. Хор, И.Л. Розенфельд, R.P. Frankental, D. Brasher, K.Z. Schwabe, С.З. Левин, Ю. Королев, В. Путилов) электрокимёвий усуллар тадқиқотларига бағишланган бўлиб, уларда ингибиторлар сифатида турли хил материаллар қўлланилган. Бугунги кунда коррозия ингибиторлари тадқиқотларида физик-кимёвий, электрокимёвий ва бошқа турли усуллар ишлаб чиқилган, бироқ технология ривожланиши билан коррозия жараёнида органик бирикмаларни ингибитор сифатида таъсир қилиш механизми ҳамда пўлат сиртига таъсирини ўрганиш бўйича илмий тадқиқот ишларига алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Ўзбекистон олимлари, жумладан Г.А. Цыганов, Р.С. Тиллаев, А.Т. Джалилов, Ф.К. Курбанов, Д. Юсупов, В.П. Гуро, З.Б. Таджиходжаев, Х.И. Акбаров, А.Икрамов ва бошқалар металлларни коррозиядан ҳимоялаш муаммосини ҳал қилишда ҳамда ингибиторлар сифатида ишлатиладиган кимёвий бирикмаларни янги авлодини синтез қилиб олинишида ўз илмий тадқиқотлари билан катта ҳисса қўшганлар. Пўлат сиртининг органик ва фосфат бирикмалар асосидаги ингибиторлар билан ингибирланиш механизми кизиқарли ҳамда ўрганилмаган савол бўлиб қолмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ А-12-46 «Полиэлектролитларнинг коррозияга бардош самарадорлигини ошириш ва уларни қўллаш» (2015-2017 йй.) амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқот мақсади. Аминлар билан газларни тозалаш жараёнида пўлатни коррозиядан ингибирлашнинг физик-кимёвий асосларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

синтез қилинган бирикмаларнинг квант-кимёвий тавсифларини аниқлаш; коррозия жараёнининг кинетикаси, токи ва тезлиги, тормозланиш коэффициенти, ҳимоялаш даражаси, электрод сиртининг қопланиш жараёнларининг ингибитор концентрацияси, температура ва компонентларнинг таркибидан боғлиқлигини аниқлаш;

Ифлосланган амин эритмасидаги металллар коррозиясини ингибирлаш жараёнининг термодинамик функцияларини Аррениус бўйича ва транзит ҳолатлар усулида аниқлаш;

коррозияни ингибирлаш жараёнига турли адсорбцион моделларни қўллаш имкониятларини кўрсатиш ва жараённинг кинетик параметрлари ва термодинамик функцияларини аниқлаш;

моддаларнинг ингибирлаш механизмини уларнинг кимёвий табиати ва иккинчи компонентнинг иштирокига боғлиқлигини ўрнатиш;

Ифлосланган аминли эритмада ингибиторлар самарадорлигини ўрганиш бўйича лаборатория синовларини ўтказиш ва уларни нефтгаз саноати корхоналарига тадбиқ қилиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида фосфор тутган гетероциклик бирикмалар, супрамолекуляр комплекслар, полиэлектролитлар олинган.

Тадқиқотнинг предмети ингибирлаш механизмини аниқлаш ва бу турдаги ингибиторларга хос умумий қонуниятларни аниқлаш ҳисобланади.

Тадқиқот усуллари. Тадқиқотда қутбланиш эгрилари, қутбланиш қаршилиги, гравиметрик, компьютерда моделлаштириш, квант-кимёвий, электрон микроскопик усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор икки компонентли “полиэлектролит-фосфон кислотаси ҳосилалари” системасида эквимоляр нисбатларда синергетик эффект мавжудлиги аниқланган;

илк бор тадқиқ қилинган бирикмалар ингибирлаш самараси “полимер асосидаги икки компонентли системалар < госсипол ҳосилаларининг супрамолекуляр комплекслари < индивидуал бирикмалар” қаторида камайиб бориши аниқланган;

фосфон кислотанинг гетероциклик ҳосилаларининг металл сиртига мономолекуляр механизм бўйича адсорбцияланиши исботланган;

синтез қилинган бирикмаларнинг квант-кимёвий тавсифларини аниқлаш асосида ингибирлаш жараёнига масъул бўлган фаол марказлар аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

полиэлектролитлар ва фосфон кислотаси ҳосилалари ҳамда супрамолекуляр комплекслар ифлосланган аминли эритмада самарали коррозия ингибиторлари эканлиги исботланган;

металлар коррозиясига қарши ишлаб чиқилган янги ингибиторларнинг ингибирлаш механизми термодинамик ва адсорбцион тадқиқотлар асосида аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Асосий илмий натижалар ва хулосалар замонавий электрокимёвий, физик-кимёвий усуллар, квант-кимёвий тавсифларни ҳисоблаш, ўрганилган жараёнларнинг кинетик параметрлари ва термодинамик функцияларини аниқлаш орқали асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ишлаб чиқилган ингибиторларнинг кимёвий табиати билан антикоррозион хоссалари орасида ўзаро боғлиқлик кўрсатилгани ва кинетик параметрлар, термодинамик функцияларни аниқлаш орқали индивидуал бирикмалар ва композицияларнинг ингибирлаш механизми ўрнатилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти металлар коррозиясини ифлосланган аминли эритмада самарали ингибирловчи индивидуал ва композицион ингибиторларни ишлаб чиқаришга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий этилиши. Таркибида азот, фосфор тутган бирикмалар металлари коррозиядан сақлашда ингибиторлар сифатида қўлланилганда олинган илмий натижалар асосида:

органик бирикмалар ва уларни композициялари Муборак газни қайта ишлаш заводида амалиётга жорий этилган (Муборак газни қайта ишлаш заводининг 2020 йил 30 июндаги №825/GK-06-сонли маълумотномаси). Натижада, метилдиэтаноламиннинг 35-40% ли сувли эритмаси билан табиий газни нордон компонентлар, яъни H_2S ва CO_2 лардан тозалашда металл коррозиясини олдини олиш имконини берган;

диссертация доирасида олинган натижалардан ОТ-Ф7-85 рақамли «Аминометеленфосфат кислотаси асосидаги алифатик ва гетероциклик металл коррозияси ингибиторларини синтези ва физик-кимёвий хоссалари» мавзусидаги фундаментал лойиҳада ингибиторларнинг таъсир механизмига оид қонуниятларни келтириб чиқаришда фойдаланилган (Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 9-июльдаги 89-03-2492 сонли маълумотномаси). Натижада, кўп компонентли ингибиторларнинг оптимал нисбати топиш ва уларнинг таъсир механизмига оид қонуниятлар келтириб чиқариш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 13 та, жумладан 2 та халқаро ва 11 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 5 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 3 та мақола республика, 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 110 бетни ташкил этади.²

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, мақсад ва вазифалари келтирилган, объекти ва предмети тавсифланган, тадқиқотнинг республика фани ва технологияси ривожланишининг устувор йўналишларига мос келиши кўрсатилган, тадқиқот натижаларининг илмий янгилиги ва амалий аҳамияти баён қилинади, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти, уларнинг амалиётга тадбиқ қилиниши очиқ берилган ва чоп этилган ишлар ҳамда диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Металлар коррозиясининг замонавий**

² Муаллиф, диссертация ишини бажаришда берган илмий маслаҳатлари учун, к.ф.д., проф. А.Ж. Холиқов ва к.ф.д., доц. Н.Т. Каттаевларга ўзининг самимий миннатдорчилигини билдиради.

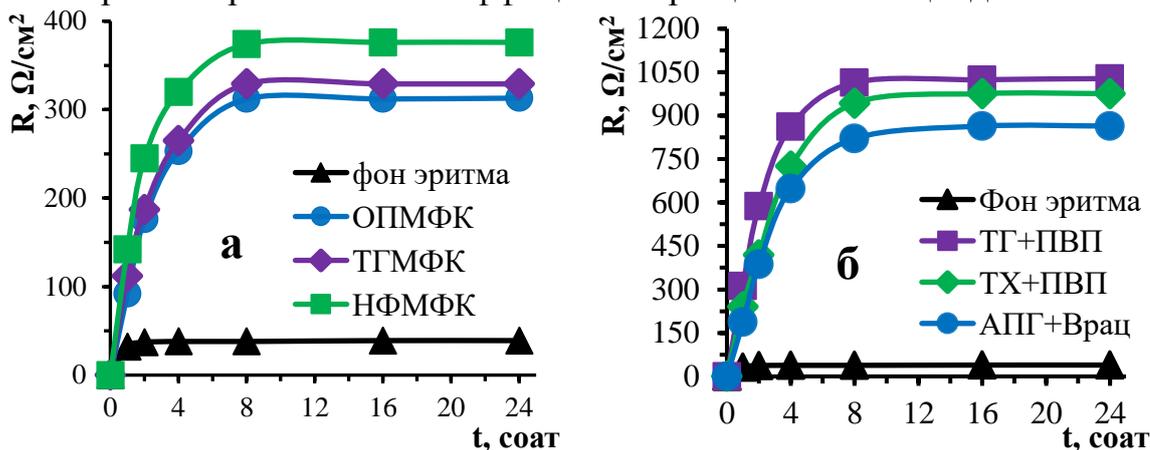
назариялари” деб номланган биринчи боби адабиётлар шарҳига бағишланган бўлиб, унда турли муҳитларда металллар коррозиясининг замонавий назариялари, металлларни коррозиядан химоя қилишнинг асосий усуллари, индивидуал ва кўп компонентли ингибиторларни қўллаш асослари ва уларнинг таъсир механизмлари кўриб чиқилган. Адабиёт маълумотларини таҳлил қилиш ишнинг мақсади ва вазифаларини асослашга ва тадқиқот объектларини танлашга имкон берди.

Диссертациянинг **“Ингибиторларнинг физик-кимёвий хоссалари ва самарадорлигини ўрганишда фойдаланилган материаллар ва объектлар”** деб номланган иккинчи бобида тадқиқот объектлари сифатида фосфон кислотасининг гетероциклик ҳосилалари, госсиполнинг сувда эрувчан супрамолекуляр комплекслари ва полиэлектродитлар (ГИПАН, УНИФЛОК, Na-КМЦ) ва уларнинг композициялари олинганлиги баён этилган. Намуналарнинг структура формулалари ва айрим физик-кимёвий хоссалари келтирилган. Ишчи эритма ҳисобланган ифлосланган аминли эритма ва металл намунасидан электродларни тайёрлаш, ингибиторларнинг физик-кимёвий хоссалари ва самарадорлигини ўрганиш усуллари ҳамда тажриба натижаларини замонавий назариялар асосида қайта ишлаш ва таҳлил қилиш баён этилган.

Диссертациянинг **“Бир ва кўп компонентли системаларнинг коррозиядан ингибирлаш хоссалари ва самарадорлиги”** деб номланувчи учинчи бобида электрокимёвий ва гравиметрик тадқиқотларнинг натижалари келтирилган. Ингибиторларнинг антикоррозион хусусиятларини аниқ ва айна пайтда тезкор аниқлашнинг усулларида бири турли хил шароитларда темир электрод ёки пўлатнинг қутбланиш қаршилигини экспериментал ўрганишдир. Қутбланиш қаршилиги ортиши металл юзасида электр токини ёмон ўтказувчи парда (антикоррозион химоя қоплами) шаклланиши билан боғлиқ. Ушбу химоя қатлами металл юзасини эритма билан таъсирлашишини ёмонлаштиради. 1,а-расмда индивидуал ингибиторларнинг қутбланиш қаршилигини ўлчаш натижалари келтирилган. Улардан кўриниб турибдики, индивидуал ингибиторларнинг ифлосланган аминли эритмага киритилиши қутбланиш қаршилигини оширади ва ингибитор концентрацияси ортиши билан қаршилик ортиб бораётганлигини кузатишимиз мумкин. Фон эритманинг қаршилиги 39 ом/см² га тенг бўлмоқда. ОПМФК ингибитори эритмага киритилгач 24 соатдан сўнг қаршиликнинг қиймати 313 ом/см² га, ТГМФК ингибитори фон эритмага қўшилганда 329 ом/см² га, НФМФК ингибитори ишчи эритмага солингач 376 ом/см² га етмоқда. Ушбу натижа электрокимёвий жараённинг кескин ингибирланаётганини кўрсатади ва бизга турли хил ингибиторларнинг самарадорлиги бўйича дастлабки натижаларни олиш имконини беради.

Госсиполнинг сувда эрувчан супрамолекуляр комплексларининг ингибиторлик хоссаси янада яхшироқ эканлиги текширишлар натижасига кўра аниқ бўлди (1,б-расм). 293 К ҳароратда ва 40 мг/л концентрацияда супрамолекуляр комплекслар тутган эритманинг қутланиш қаршилиги 24 соат ичида 864-1028 ом/см² қийматга етди. Қутбланиш қаршилиги усулида олинган натижалар асосида қўлланилган бирикмаларнинг коррозиядан химоялаш

даражалари ва тормозланиш коэффициентлари ҳисоблаб чиқилди.



1-расм. 293 К ҳароратда фон эритмада ва индивидуал ингибиторлар $C_{inh}=100$ мг/л (а) ва супрамолекуляр комплекслар $C_{inh}=40$ мг/л (б) иштирокида пўлат электроднинг қутбланиш қаршилигининг кинетик эгрлари.

Концентрация ортиши билан супрамолекуляр комплексларда антикоррозион самарадорлик сезиларли равишда ортмоқда. Мисол учун ГТ+ПВХ ингибиторининг антикоррозион самарадорлиги 24 соатдан сўнг концентрация 40 мг/л гача ортиши билан 90,82 % дан 96,21 % гача ортаётганлигини, ГТ+ПВП ингибиторида эса 81,94 % дан 96,05 % гача, АПГ+ВРАЦ ингибиторида эса 80,10 дан 95,49 % гача ортаётганлигини кўришимиз мумкин. Тормозланиш коэффициенти ҳақида ҳам айтишимиз мумкин. Буни супрамолекуляр комплекслар асосидаги ингибиторларни жуда ҳам кичик концентрацияларда ишлатаётганимиз (10-40 мг/л, индивидуал ингибиторларга нисбатан 2,5 баравар кам миқдорда) билан изоҳлашимиз мумкин. Концентрация жуда ҳам кичик бўлишига қарамасдан госсиполнинг сувда эрувчан супрамолекуляр комплексларининг ингибиторлик хоссаси жуда юқори эканлигини кузатдик.

Ингибиторловчи системалар иштирокидаги электрод жараёнлар кинетикасига турли омилларнинг таъсири тадқиқ этилди. Оддий ҳолатда, металлларнинг эрувчан маҳсулотлари (яъни Me^{n+} ионлари) ҳосил бўлиши билан борадиган коррозия жараён металлларни эриш жараёни дейилади. Металл атомларидан металл ионларининг ҳосил бўлиши, масалан, кислотали электролит эритмасида, қуйидаги реакциялар тўплами билан ифодаланиши мумкин: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ ажралиб чиққан электрон водород ионига бирикади: $H_3O^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + H_2O$. Шундай қилиб бир вақтда металлда иккита - анод ва катод реакциялари содир бўлади. Электронларнинг ўтказилиши металл юзасида амалга оширилади ва ионларнинг ҳаракати электролитда бўлади. Электрохимий жараён давомида анод ва катод потенциаллари E_a ва E_k тенглашиб, стационар ёки аралаш (компромис) деб аталадиган потенциал $E_{ст}$ юзага келади. $E_{ст}$ пайдо бўлган вақтда катод ва анод тоқлари тенглашади: $i_a = i_k = i_{кор}$, бу ерда $i_{кор}$ коррозия токи (тезлиги), ёки металлнинг ўз-ўзидан эриши. Агарда бу ҳолатда электрод жараёнлар давом этмаса, у ҳолда электрод потенциаллари тенглашиб, тўлиқ қутбланиш юз беради ва коррозия жараёни

тўхтайди.

1-жадвал

Пўлат электроднинг 293 К да қутбланиш қаршилигининг кинетик эгриларидан икки компонентли ингибиторларнинг самарадорлигини аниқлаш натижалари

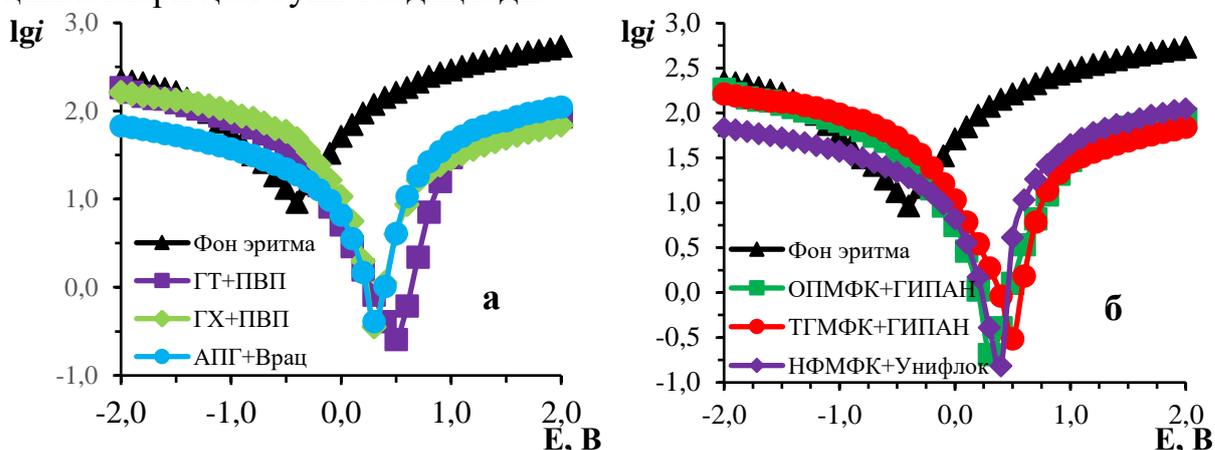
Ингибитор	$C_{инг}$, мг/л	R, Ом/см ²	γ	η , %
ОПМФК+ ГИПАН	0	39	-	-
	10	327	8,38	88,073
	20	449	11,51	91,31
	30	728	18,66	94,64
	40	1263	32,38	96,91
ТГМФК+ ГИПАН	0	39	-	-
	10	294	7,54	86,73
	20	422	10,82	90,76
	30	647	16,59	93,97
	40	1128	28,92	96,54
НФМФК+ УНИФЛОК	0	39	-	-
	10	313	8,03	87,54
	20	417	10,69	90,65
	30	847	21,712	95,39
	40	1347	34,54	97,10

Ингибиторли системалар иштирокидаги электрод жараёнлар кинетикасига турли омилларнинг таъсири тадқиқ этилди. Оддий ҳолатда, металлларнинг эрувчан маҳсулотлари (яъни Me^{n+} ионлари) ҳосил бўлиши билан борадиган коррозия жараён металлларни эриш жараёни дейилади. Металл атомларидан металл ионларининг ҳосил бўлиши, масалан, кислотали электролит эритмасида, қуйидаги реакциялар тўплами билан ифодаланиши мумкин: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ ажралиб чиққан электрон водород ионига бирикади: $H_3O^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + H_2O$. Шундай қилиб бир вақтда металлда иккита - анод ва катод реакциялари содир бўлади. Электронларнинг ўтказилиши металл юзасида амалга оширилади ва ионларнинг ҳаракати электролитда бўлади. Электрохимий жараён давомида анод ва катод потенциаллари E_a ва E_k тенглашиб, стационар ёки аралаш (компромис) деб аталадиган потенциал $E_{ст}$ юзага келади. $E_{ст}$ пайдо бўлган вақтда катод ва анод тоқлари тенглашади: $i_a = i_k = i_{кор}$, бу ерда $i_{кор}$ коррозия токи (тезлиги), ёки металлнинг ўз-ўзидан эриши. Агарда бу ҳолатда электрод жараёнлар давом этмаса, у ҳолда электрод потенциаллари тенглашиб, тўлиқ қутбланиш юз беради ва коррозия жараёни тўхтайди.

Госиполнинг супрамолекуляр комплексларининг антикоррозия фаоллигини қутбланиш эгрилари усулида ҳам текширилди, тажриба

натижалари кўрсатишича, ингибиторларнинг мақбул концентрациясини 40 мг/л ни ташкил қилди.

2,а-расмдан фон эритмага қўшилгач супрамолекуляр комплекслар индивидуал ингибиторларга нисбатан стационар потенциални кўпроқ миқдорда ўнгга силжитганини кўриш мумкин. Коррозион токнинг қиймати ҳам кичикроқ бўлмоқда. Ҳимоялаш даражалари ва тормозлаш коэффициентининг қийматлари ҳам буни тасдиқлади.



2-расм. Пўлат электроднинг 293 К да фон эритмада ва 40 мг/л госсиполнинг супрамолекуляр комплекслари тутган (а) ва полимер типдаги икки компонентли ингибиторлар (б) эритмаларда қутбланиш эгрилари.

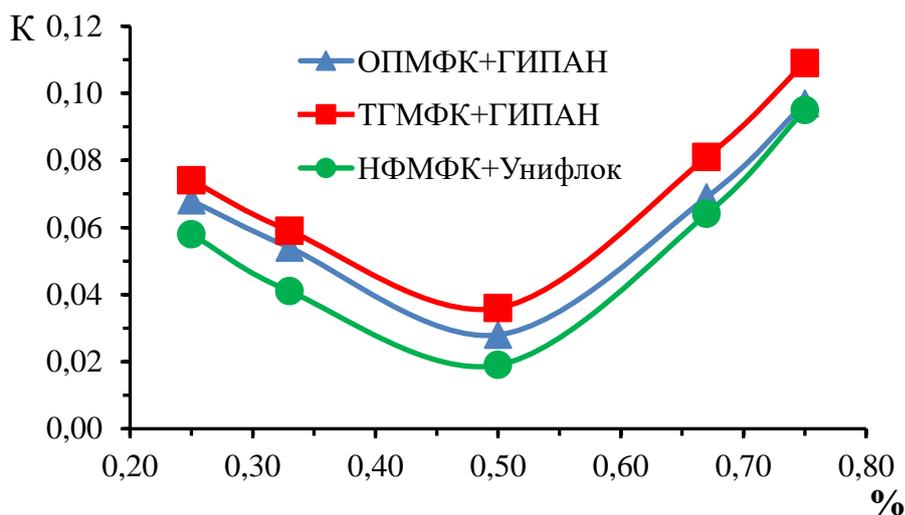
Супрамолекуляр комплексларда жуда ҳам юқори бўлган антикоррозион самарадорликни уларнинг молекуласининг шаклининг йириклиги ҳамда молекуласида мавжуд бўлган металл билан таъсирлаша оладиган кўплаб функционал гуруҳлар билан изоҳлашимиз мумкин. Ушбу тузилиш уларга металл юзасини жуда ҳам яхши қоплаб олишига ва у ерда мустаҳкам ўрнашишига ёрдам беради.

Кўп компонентли ингибиторларнинг турли ҳарорат, нисбатлар ва концентрацияларда фон эритмага қўшилганда уларнинг қутбланиш эгрилари ўрганилди. 2,б-расмда кўп компонентли ингибиторларнинг 293 К ҳароратда, 1:1 нисбатда ва 40 мг/л концентрациядан фон эритмага қўшилганда уларнинг қутбланиш эгриларини кўришимиз мумкин. Кўп компонентли ингибиторларда ҳам индивидуал ингибиторлар ва супрамолекуляр комплекслар каби стационар потенциал ўнгга силжимоқда ва коррозион ток миқдори кескин камаймоқда. Кўп компонентли ингибиторларнинг коррозиядан ҳимоялаш даражаси индивидуал бирикмалар ва супрамолекуляр комплексларнинг ҳимоялаш хусусиятидан юқори эканлиги кўриниб турибди. Икки компонентли ингибиторларнинг эквимолар нисбатида синергетик эффект кузатилди ва ҳимоялаш даражаси 98,32 % гача етди. Шундай қилиб, қутбланиш эгрилари усулида олинган натижалар қутбланиш қаршилиги усулидаги натижаларни тасдиқламоқда.

Коррозия жараёнини ингибирлаш ва адсорбция жараёнларини электрохимёвий усулларда ўрганиш асосида олинган тажрибавий натижалар, кинетик параметрлар ва термодинамик функциялар қийматларини тасдиқлаш

учун гравиметрик тадқиқотлар ўтказилди. Ушбу жараёнларга ингибиторларнинг концентрацияси, температура, компонентлар нисбати таъсирлари ва жараёнларнинг кинетикаси ўрганилди.

Барча ҳолларда ингибитор концентрацияси ортиши ва 100 мг/л га етиши билан максимал ҳимоялаш даражаси кузатилди. Индивидуал ингибиторларда температура ортиши билан ҳимоялаш даражаси камаяди. Супрамолекуляр комплекслар учун ҳам шундай қонуниятлар кузатилди: концентрация ортиши билан ҳимоялаш даражаси ортади, температура ортиши билан ингибитор самараси камаяди.



3-расм. 293 К да пўлат электроднинг $C_{инг}=40$ мг/л концентрацияда коррозия тезлигининг композициянинг компонентлар нисбатига боғлиқлиги

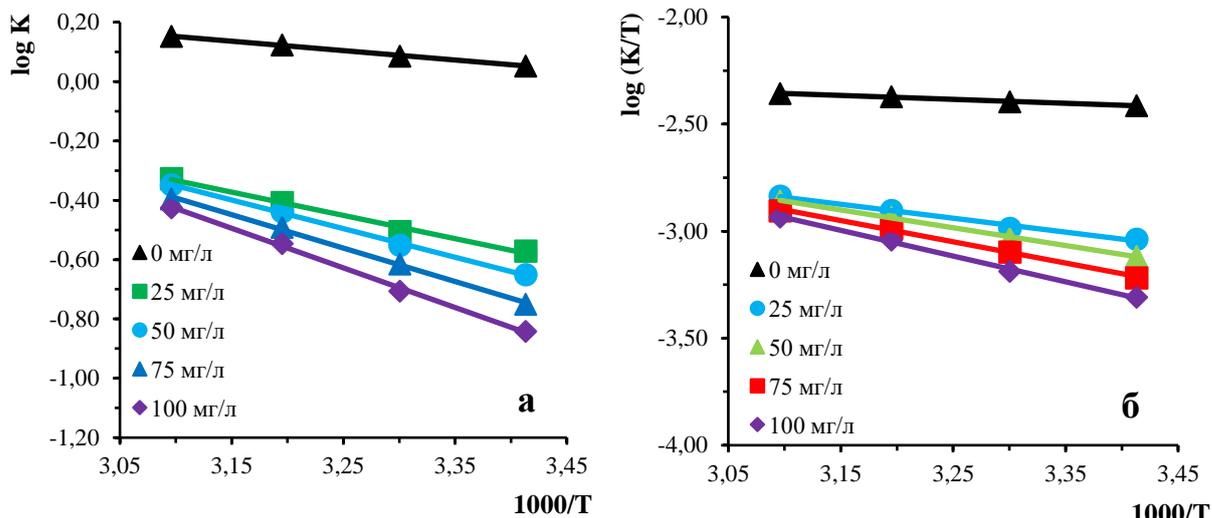
Композицион ингибиторларда эса, юқорида таъкидлаб ўтганимиздек, эквимоляр нисбатда синергетик эффект кузатилади (3-расм). Температура ортиши билан ингибиторнинг самарадорлиги деярли ўзгармайди. Бундай қонуният металл сиртида ингибитор физикавий адсорбцияланиш билан бир пайтда кимёвий адсорбция ҳам кузатилишидан далолат беради.

Диссертациянинг “**Коррозия ва ингибирлаш жараёнларининг кинетик ва термодинамик параметрларини аниқлаш**” деб номланган тўртинчи бобида ингибирлаш жараёнида кинетик ва термодинамик катталикларни ўзгаришини аниқлаш орқали жараённинг табиати, ингибиторларнинг таъсир механизмлари ҳақида фикр юритилган. Аррениус тенгламасидан $\log K = f(1000/T)$ боғлиқлик графигидан фаолланиш энергияси аниқланди (4-расм).

Қуйидаги тенгламадан коррозия ва ингибирлаш жараёнларида энтальпия ва энтропияларнинг ўзгариши топилди:

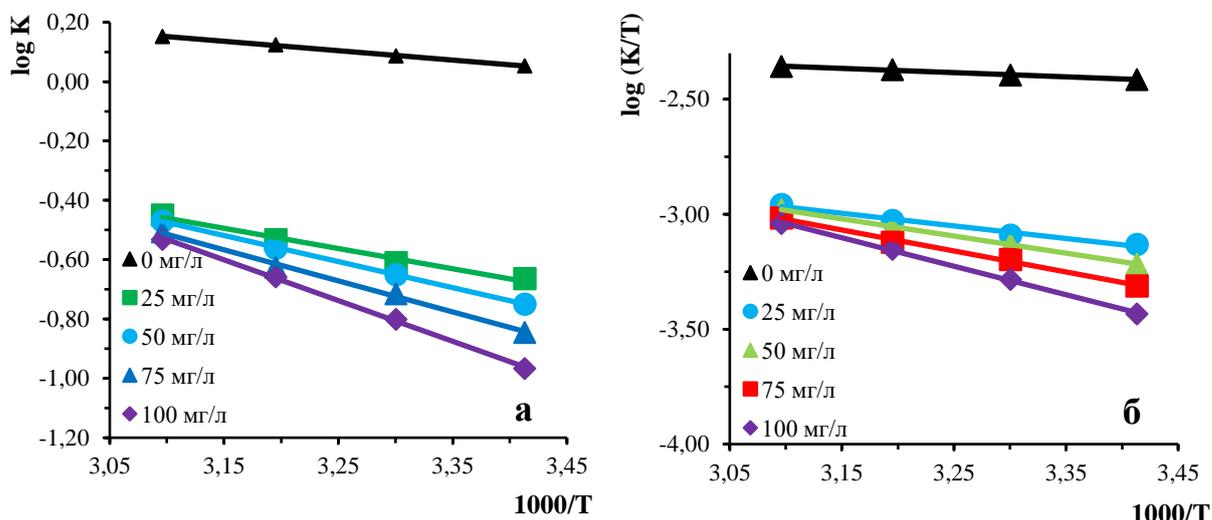
$$K_{\text{грав}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_{\phi}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\phi}}{RT}\right)$$

бу ерда N – Авогадро сони, h – Планк доимийси қиймати $6,626 \cdot 10^{-34}$ м²·кг/с.



4-расм. Пўлат электроднинг 293 К да фон эритмада ва ОПМКФ нинг турли концентрацияларида Аррениус (а) ва транзит-ҳолат (б) боғланишлар.

Транзит-ҳолат эгрилари $\log(K/T) = f(1000/T)$ боғлиқлик графигидан ва стандарт энтальпия ўзгариши $slope = -\Delta H_{\phi} / 2,303R$, энтропия ўзгариши $intercept = \left[\log \frac{R}{Nh} + \left(\frac{\Delta S_{\phi}}{2,303R} \right) \right]$ тенгламалардан аниқланди. Фаоланиш энергияси ва энтальпиянинг фарқи Лейдер бўйича ингибиторнинг металл юзасига қопланишининг табиатини белгилаб беради. Худди шундай усулда ТГМФК ва НФМФК бирикмалари учун ҳам жараёнларнинг фаоланиш энергиялари, транзит-ҳолат боғланишлари, энтальпия ва энтропия кийматларининг ўзгаришлари аниқланди (5-расмлар).



5-расм. Пўлат электроднинг 293 К да фон эритмада ва НФМКФ нинг турли концентрацияларида Аррениус (а) ва транзит-ҳолат (б) боғланишлар.

2-жадвалдан кўришиб турибдики, ингибитор мавжуд бўлмаган ва ингибитор тутган эритмаларда ΔH_{ϕ} мусбат бўлиб, жараён эндотермик экан. Демак, ушбу жараёнлар кўшимча энергия талаб қилар экан. Ингибитор мавжуд бўлган эритмаларда энтальпиянинг ўзгариши ингибиторсиз

эритманинг энтальпиянинг ўзгаришидан катта бўлди, ингибитор концентра-

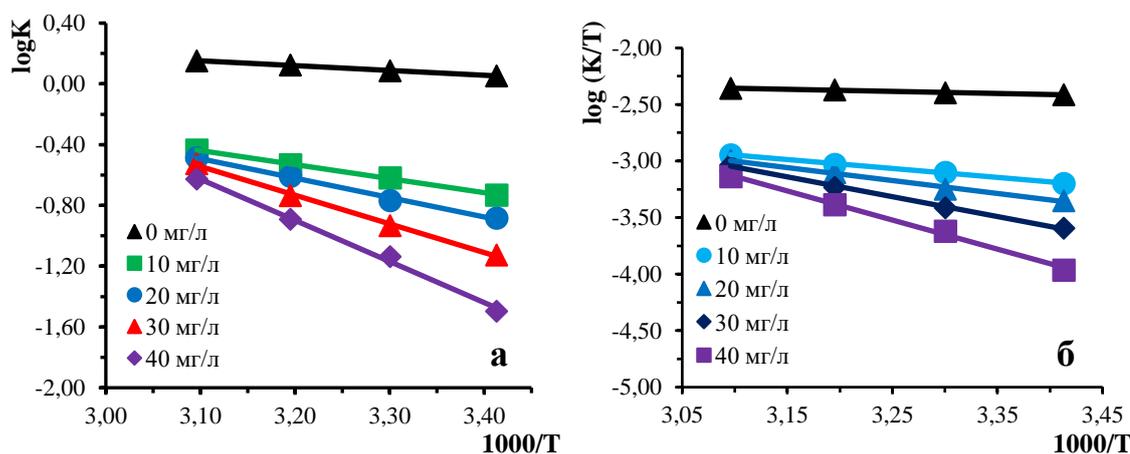
2-жадвал

Пўлат электроднинг 293 К да коррозияси ва турли концентрацияларда индивидуал ингибиторлар тутган эритмаларда ингибирлаш жараёнларининг термодинамик функциялари

Ингибитор	C, мг/л	E _ф , кЖ/моль	ΔH _ф , кЖ/моль	ΔS _ф , кЖ/(моль·К)
ОПМФК	0	6,07	3,52	-231,79
	25	15,02	12,46	-213,36
	50	18,47	15,92	-202,98
	75	21,56	19,01	-194,19
	100	25,57	23,01	-182,46
ТГМФК	0	6,07	3,52	-231,79
	25	14,94	12,39	-213,13
	50	20,30	17,75	-196,80
	75	22,24	19,69	-191,63
	100	29,01	26,46	-171,19
НФМФК	0	6,07	3,52	-231,79
	25	14,53	11,98	-217,18
	50	15,38	12,82	-215,04
	75	18,41	15,85	-206,43
	100	26,28	23,72	-182,26

цияси ортиши билан ΔH_ф ҳам ортиб борди. Ингибитор металл билан комплекс ҳосил қилади ва бу комплекларнинг ҳосил бўлиши учун қўшимча энергия талаб этилади. 3-жадвалнинг яна бир энг муҳим жиҳати шундаки, фаолланиш энтропиясининг қийматлари ингибитор билан манфий бўлиб, ингибитор-темир комплексининг ассоциацияси диссоциацияга қараганда анча барқарор эканлигини тасдиқлайди. Концентрация ортганда фаоллашган ингибитор-темир комплекси ҳосил бўлиб, тизимдаги тартибсизлик камаяди, бу эса фаоллаштирилган комплекс агрессив муҳитга қараганда анча барқарорлигини кўрсатади.

Супрамолекуляр комплекслар учун ҳам коррозия ва ингибирлаш жараёнлари учун термодинамик катталиклар Аррениус тенгламасидан ва транзит-ҳолат боғланишидан ҳисобланди (6-расм). Бунда фаолланиш энергияси, энтальпия ва энтропия ўзгаришлари топилди. Бундай боғланишлар бошқа супрамолекуляр комплекслар учун ҳам олинди.



6-расм. Пўлат электроднинг 293 К да фон эритмада ва ГТ+ПВП нинг турли концентрацияларида Аррениус (а) ва транзит-ҳолат (б) боғланишлар.

Ингибитор қўшилгач коррозион жараённинг фаолланиш энергияси 6-9 баравар ортмоқда (3-жадвал). Бу ингибиторлар коррозияни қийинлаштираётганлигини, коррозион жараёнда энергетик тўсиқ яратаётганлигини билдиради. Ингибитор концентрация ортиши билан фаолланиш энергияси ҳам сезиларли ортиб бормоқда.

3-жадвал

Пўлат электроднинг 293 К да коррозияси ва турли концентрацияларда супрамолекуляр комплекслар тутган эритмаларда ингибирлаш жараёнларининг термодинамик функциялари

Ингибитор	C, мг/л	E_{ϕ} , кЖ/моль	ΔH_{ϕ} , кЖ/моль	ΔS_{ϕ} , кЖ/(моль·К)
ТГ+ПВП	0	6,07	3,52	-231,79
	10	17,68	15,12	-207,13
	20	24,47	21,91	-187,12
	30	36,17	33,61	-151,82
	40	51,83	49,28	-104,87
ТХ+ПВП	0	6,07	3,52	-231,79
	10	18,66	16,10	-191,79
	20	23,61	21,05	-188,99
	30	39,81	37,25	-140,26
	40	60,91	58,36	-75,29
АПГ+Врац	0	6,07	3,52	-231,79
	10	18,66	16,10	-187,72
	20	23,61	21,05	-193,62
	30	39,81	37,25	-148,63
	40	60,91	58,36	-114,86

Эритмага ингибиторлар қўшилгач, энтальпия қиймати ҳам ортмоқда (4-жадвал). Ингибирлаш жараёни бир неча босқичда боради, дастлаб металл

юзасига адсорбция бўлган, бириккан сув, водород сульфид молекулалари чиқиб кетиши керак бўлади. Бу жараён энергия талаб қилади. Шундан кейингина ингибиторлар металл юзасига бирикади. Ингибиторни металл юзасига адсорбция бўлишида энергия чиқади. Ингибирлаш жараёнида энтальпия ўзгаришининг мусбат эканлигидан металл юзасига адсорбция бўлган молекулаларни чиқиб кетишида катта миқдорда энергия сарфланаётганлигини билишимиз мумкин.

Ингибитор қўшилмаган эритмада энтропия катта манфий қийматларга эга эканлигини кўришимиз мумкин. Эритмага ингибитор қўшилгач металл юзасидан десорбция бўлаётган молекулалар ҳисобига металл сиртида энтропия қиймати ортмоқда. Қисқача хулоса қиладиган бўлсак, эритмага қўшилгач индивидуал ингибиторлар ҳам, супрамолекуляр комплекслар ҳам коррозия жараёнининг фаолланиш энергиясини ортдирмоқда. Бу коррозия жараён учун энергетик ғов яратаётганлигини билдиради. Ишчи эритмага ингибитор қўшилгач барча ҳолларда энтальпия ўзариши мусбат бўлмоқда ва фон эритмага нисбатан сезиларли даражада юқори бўлмоқда. Бу ингибирлаш жараёни кўп босқичли эканлиги билан изоҳланади. Барча ҳолатларда фаолланиш энергияси ва энтальпия ўзгаришининг фарқи 2,55 атрофида бўлмоқда. Бу ингибитор металл сиртига мономолекуляр адсорбция бўлаётганлигини билдиради.

Турли усулларда ўрганилаётган ингибиторнинг адсорбцияси унинг адсорбция изотермалари билан тавсифланди. Коррозияни ўрганишда асосан Ленгмюр, Фрумкин ва Темкин изотермаларидан фойдаланилади. Адсорбцион катталиклари куйида келтирилган тенгламалар орқали топилади:

$$\text{Фрумкин: } \frac{\theta_{\text{грав.}}}{1-\theta_{\text{грав.}}} \exp(-2f\theta_{\text{грав.}}) = K_{\text{адс.}} C_{\text{инг.}}$$

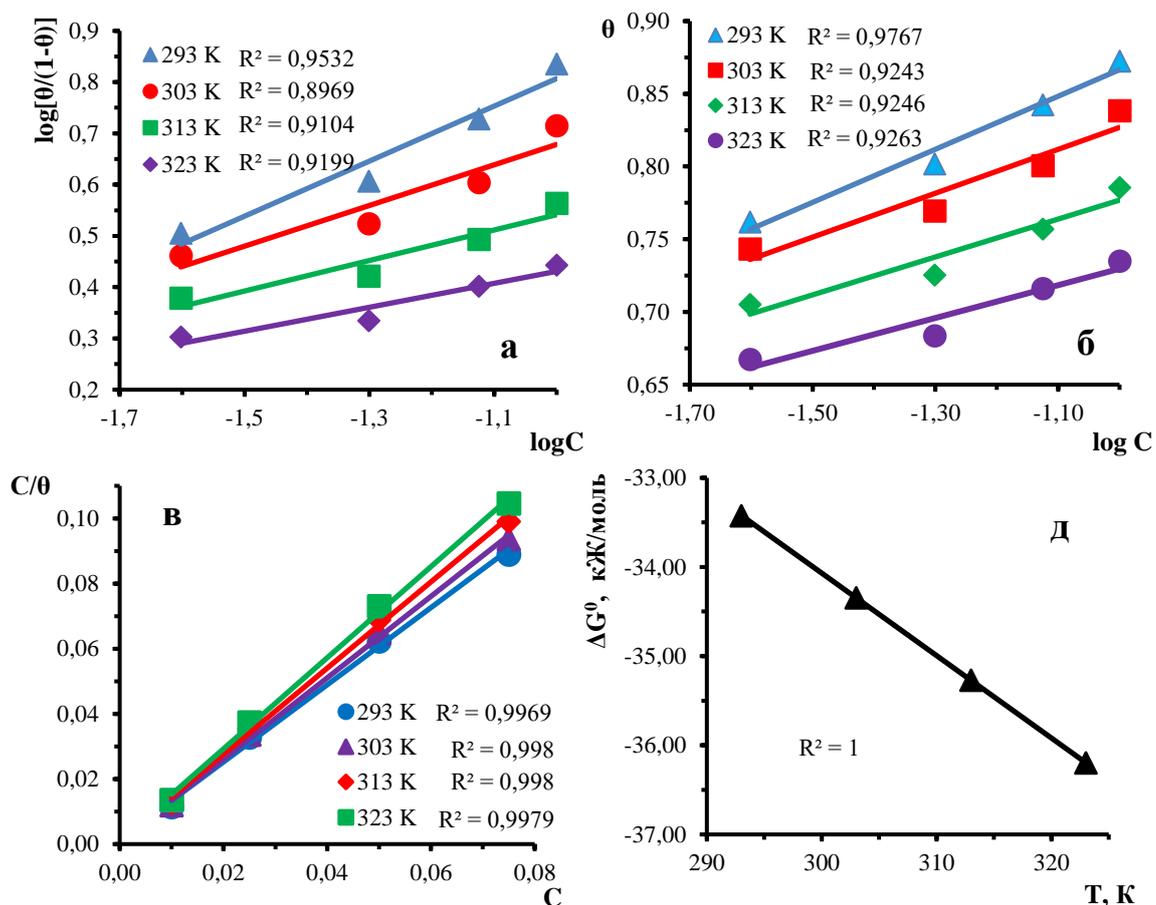
$$\text{Темкин: } \exp(f\theta_{\text{грав.}}) = K_{\text{адс.}} C_{\text{инг.}}$$

$$\text{Ленгмюр: } \frac{C_{\text{инг.}}}{\theta_{\text{грав.}}} = \frac{1}{K_{\text{адс.}}} + C_{\text{инг.}}$$

бу ерда $\theta_{\text{грав.}}$ қопланиш даражаси, $K_{\text{адс.}}$ адсорбция ва десорбция жараёнининг мувозанат доимийси, $C_{\text{инг.}}$ ингибитор концентрацияси.

Юқоридаги тенгламаларга асосан изотермалар чизилди ва изотермалардан адсорбцион мувозанат константалари аниқланди. Фрумкин ва Темкин изотермалари учун корреляция коэффиценти 1 га яқин бўлмагани сабабли улардан $K_{\text{адс.}}$ ни топишда фойдаланилмади. Барча ингибиторларнинг Ленгмюр изотермаларида корреляция коэффиценти 1 га жуда ҳам яқин эканлиги аниқланди ва адсорбцион мувозанат константаси ушбу изотермадан топилди (9-расм). Бунда эгрининг бурчак тангенси $1/K_{\text{адс.}}$ га эканлигидан фойдаланиб ҳисоб китоблар амалга оширилди.

Ленгмюр изотермалари экспериментал маълумотлар учун мос келиши расмлардан кўришиб турибди (7-расм) ва адсорбция параметрларини ҳисоблаш учун ишлатиш мумкин. Чизикли корреляция коэффиценти қийматлари барча концентрацияларда бирга яқин бўлиб, ингибиторлар металл намунаси юзасига Ленгмюрнинг мономолекуляр адсорбцияси содир бўлишини билдиради.



7-расм. ОПМФК нинг пўлат электродга Фрумкин (а), Темкин (б), Ленгмюр адсорбция изотермалари (в) ва Эллингем диаграммаси (д).

Худди шундай боғланишлар барча намуналар учун олинди ва адсорбция жараёнининг мувозанат константаси аниқланди ҳамда термодинамик функциялар ҳисобланди. $K_{\text{адс}}$ маълумотларидан адсорбциянинг стандарт Гиббс энергиясининг ўзгаришини аниқлаш учун фойдаланилади:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = -2,303RT \log(55,55K_{\text{адс}})$$

бу ерда 55,55 сувнинг моляр концентрацияси.

Эллингем диаграммасидан (стандарт Гиббс энергияси ўзгаришининг ҳароратга боғлиқлиги) стандарт энтальпия ва энтропиялар ўзгаришлари қийматлари $\Delta G_{\text{адс}}^0 = \Delta H_{\text{адс}}^0 - T\Delta S_{\text{адс}}^0$ тенгламадан аниқланди ($\Delta H_{\text{адс}}^0 = \text{intercept}$, $\Delta S_{\text{адс}}^0 = \text{slope}$).

Барча ингибиторлар адсорбцияланишида Гиббс энергиясининг ўзгариши манфий қийматда бўлмоқда. Бу адсорбцияланиш ўз-ўзича бораётганлигини билдиради. $\Delta G_{\text{адс}}$ нинг қиймати 33-36 кЖ/моль миқдорда эканлиги адсорбция ҳам кимёвий, ҳам физикавий бўлаётганлигини билдиради. Адабиётларга кўра ингибиторлар металл юзасига физикавий адсорбция бўлишида Гиббс энергиясининг ўзгариши 20 кЖ/моль ва кимёвий адсорбция бўлишида $\Delta G_{\text{адс}}$ нинг қиймати 40 кЖ/моль атрофида бўлиши кўрсатилган. Ҳарорат ортиши билан Гиббс энергиясининг ўзгариши манфий томонга кўпроқ силжимоқда ва бу физикавий адсорбция камайиб, кимёвий адсорбция ортаётганлигини билдиради. $\Delta H_{\text{адс}}^0$ қийматининг манфий эканлиги (-6,73 кЖ/мольдан -11,64 кЖ/мольгача) ингибиторнинг металл юзасига бирикиш

жараёни экзотермик эканлигини билдиради. $\Delta S_{\text{адс}}^0$ қийматининг мусбат ва кичик эканлиги (74,7 Ж/моль·К дан 92,5 Ж/моль·К гача) металл юзасида тартибсизлик жуда ҳам паст эканлигини, адсорбцион плёнка ушбу муҳитда анча барқарор эканлигини кўрсатади.

Композицион ингибиторларда коррозия тезлиги, тармозланиш ва ўзаро таъсирлашиш коэффициентларининг компонентлар нисбатларига боғлиқлиги аниқланди. 293 К ҳароратда ва 40 мг/л концентрацияда ТГМФК+ГИПАН системасида самарадорлик 96,81 % гача етмоқда. Ҳарорат ортиши билан самарадорлик деярли ўзгармайди. Самарадорликни деярли ўзгармаётганлигининг сабаби ингибиторларнинг металл юзасига физикавий ва кимёвий адсорбция таъсирида бирикаётганлигидир. НФМФК+Унифлок системасида самарадорлик 98,32 % гача етмоқда. Бу эса кўп компонентли ингибиторларни юқори ҳароратларда ҳам самарали қўллаш мумкинлигидан далолат беради.

Кейинги тажрибаларда мана шу мақбул таркибдан фойдаланилди. Икки компонентли ингибиторларнинг коррозия жараёнларидаги самарадорлиги ҳам турли усулларда ўрганилди ва коррозия ҳамда ингибирлаш жараёнларининг

4-жадвал

Икки компонентли ингибиторларнинг пўлат электрод юзасига адсорбцияланиш жараёнининг термодинамик функциялари

Ингибитор	T, K	$\Delta G_{\text{адс}}$, кЖ/моль	$\Delta H_{\text{адс}}$, кЖ/моль	$\Delta S_{\text{адс}}$, Ж/моль·К
ОПМФК+ГИПАН	293	-32,51	-4,51	95,6
	303	-33,47		
	313	-34,42		
	323	-35,38		
ТГМФК+ГИПАН	293	-32,67	-7,24	86,7
	303	-33,47		
	313	-34,42		
	323	-35,24		
НФМФК+Унифлок	293	-32,22	-4,04	96,2
	303	-33,19		
	313	-34,15		
	323	-35,11		

кинетик ва термодинамик параметрлари аниқланди. Ишлаб чиқилган икки компонентли системалар қўлланилганида коррозия жараёни фаолланиш энергиясининг қийматлари индивидуал бирикмаларникига нисбатан ортиши ва стандарт Гиббс энергияси қийматларининг камайиши (4-жадвал) уларнинг самарадорлиги ортганлиги ҳақида далолат беради.

ХУЛОСАЛАР

1. Синтез қилинган бирикмаларнинг квант-кимёвий тавсифларини аниқлаш асосида ингибирлаш жараёнига масъул бўлган фаол марказлар кўрсатилди.
2. Ингибирланган системаларда тормозланиш коэффициенти, коррозиядан ҳимоялаш даражаси, электрод сиртининг қопланиш даражаси ва адсорбция жараёни мувозанат константасининг турли омилларга боғлиқлиги кўрсатиб берилган.
3. Икки компонентли “полиэлектролит-фосфон кислотаси ҳосилалари” системасида эквимоляр нисбатларда синергетик эффект мавжудлиги кўрсатилган.
4. Тадқиқ қилинган бирикмаларда “полимер асосидаги икки компонентли системалар < госсипол ҳосилаларининг супрамолекуляр комплекслари < индивидуал бирикмалар” қаторида ингибирлаш самарасининг камайиб бориш қатори кўрсатиб берилган.
5. Коррозияни ингибирлаш жараёнининг термодинамик функцияларини Аррениус бўйича ва транзит ҳолат усулида ҳисобланган. Адсорбция жараёни кинетик параметрлар ва термодинамик функциялар орқали изоҳланган.
6. Органик бирикмалар ва уларнинг композициялари асосида ишлаб чиқилган металллар коррозиясининг ингибиторлари Муборак газни қайта ишлаш заводида амалиётга жорий этилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.03/30.12.2019. К.01.03 ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

АЗИМОВ ЛАЗИЗБЕК АЗАМАТ УГЛИ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ
СТАЛИ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ГАЗОВ АМИНАМИ**

02.00.04– Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.4.PhD/K232.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу ik-kimyo.nuu.uz и Информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научный руководитель: Акбаров Хамдам Икрамович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Кутлимуротова Нигора Хакимовна
Доктор химических наук, доцент

Бердимуродов Элёр Тухлиевич
Доктор философии (PhD) по химии, доцент

Ведущая организация: Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится « 18 » 12 2021 г. в 11⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019. K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 130). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24.)

Автореферат диссертации разослан « 6 » 12 2021 г.

(протокол рассылки № 18 от « 6 » 12 2021 г).

**З.А. Сманова**
Председатель Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д.А. Гафурова
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.

**М.Г. Мухамедиев**
Председатель научного семинара
при Научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире в различных областях промышленности одной из актуальных проблем является создание ингибиторов и антикоррозионных покрытий с целью предотвращения и сохранения металлов от коррозии. При этом основное внимание уделяется экологически безопасным, отвечающим экономическим требованиям местным сырьевым ресурсам. Отказываясь от индивидуальных, все возрастает интерес к разработке многокомпонентных ингибиторов на основе отходов промышленности и вторичных продуктов, а также созданию «зеленых» ингибиторов на основе природных соединений. Поэтому создание ингибиторов коррозии и антикоррозионных покрытий представляет важный интерес.

В мире ведутся научные исследования по изучению физико-химических особенностей ингибирования, определению механизма таких процессов. При определении термодинамических функций ингибирования коррозии металлов, выяснении возможности применения различных адсорбционных моделей в процесс ингибирования коррозии, установлении зависимости ингибирования коррозии металлов от их химической природы и присутствия второго компонента важное значение имеет использование электрохимических методов.

В Узбекистане в годы независимости разработаны всеобъемлющие программы по внедрению современных технологий в различные отрасли производства. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан отмечены важные задачи в направлении «подъема промышленности путем перехода на высокую степень качества, дальнейшая интенсификация производства готового продукта путем глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоение производства новых видов продукции и технологий»³. Поэтому важное значение имеет создание ингибиторов и антикоррозионных покрытий на основе местного сырья.

Данное диссертационное исследование в определенной степени способствует выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», от 3 апреля 2019 года №ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности» и ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химии и биологии», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование выполнено в

³Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах».

соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики Узбекистан VII. «Химия, теоретические основы химической технологии, нанотехнология».

Степень изученности проблемы. В мире в настоящее время ведутся исследования по разработке нового поколения ингибиторов коррозии металлов. Анализ научной литературы показал, что многие работы (Ю.Р. Эванс, Т.П. Хор, И.Л. Розенфельд, R.P. Frankental, D. Brasher, K.Z. Schwabe, С.З. Левин, Ю. Королев, В. Путилов) посвящены исследованиям электрохимическими методами, в этих работах в качестве ингибиторов использованы различные вещества. На сегодняшний день разработаны различные физико-химические, электрохимические и другие методы исследования эффективности ингибиторов коррозии, но особое внимание уделяется исследованию механизма ингибирования и взаимодействию ингибиторов с поверхностью стали.

Ученые Узбекистана, в частности Г.А. Цыганов, Р.С. Тиллаев, А.Т. Джалилов, Ф.К. Курбанов, Д. Юсупов, В.П. Гуро, З.Б. Таджиходжаев, Х.И. Акбаров, А.Икрамов и другие внесли и вносят большой вклад по синтезу и разработке ингибиторов нового поколения. Остаётся не изученным и очень интересным вопрос механизма ингибирования поверхности стали органическими и фосфатными соединениями.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана по прикладному гранту А-12-46 «Повышение антикоррозионной эффективности полиэлектролитов и их применение» (2015-2017 гг.).

Целью диссертации является создание новых эффективных ингибиторов коррозии металлов, используемых в процессе очистки газов от сероводорода и установление механизма ингибирования.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи исследования:

определение квантово-химических характеристик синтезированных соединений;

определение кинетики процесса коррозии, тока и скорости, коэффициента торможения, степени защиты и степени заполнения поверхности электрода в зависимости от рН среды, концентрации ингибитора, температуры и соотношения компонентов;

расчет термодинамических функций ингибирования коррозии металлов в загрязненных аминных растворах по Аррениусу и транзитному состоянию;

установление применимости различных моделей адсорбции к процессу ингибирования коррозии и определение кинетических параметров и термодинамических функций;

установление механизма ингибирования соединениями в зависимости от их химической природы и присутствия второго компонента;

проведение лабораторных испытаний эффективности ингибиторов

коррозии металлов в загрязненных аминных растворах и внедрение их в практику предприятий нефтегазовой промышленности.

Объектом исследования являются фосфорсодержащие гетероциклические соединения, супрамолекулярные комплексы и полиэлектролиты.

Предметом исследования является установление механизма ингибирования и закономерностей, присущих такому типу ингибиторов.

Методы исследования. Для выполнения работы использованы методы определения поляризационного сопротивления, поляризационных кривых, гравиметрии, а также современные методы компьютерного моделирования, квантово-химические и электронно-микроскопические методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые выявлен синергетический эффект действия двухкомпонентных ингибиторов в системах «полиэлектролит-производные фосфоновой кислоты» в эквимольных соотношениях;

впервые определен убывающий ряд эффективности ингибирующих свойств исследованных соединений: “двухкомпонентные системы полимерного типа < супрамолекулярные комплексы водорастворимых производных госсипола < индивидуальные соединения производных фосфоновой кислоты”;

доказан мономолекулярный механизм адсорбции гетероциклических производных фосфоновой кислоты на поверхности металла;

на основе определения квантово-химических характеристик синтезированных соединений установлены активные центры, ответственные за процесс ингибирования.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

доказано, что ингибиторы коррозии металлов на основе полиэлектролитов и производных фосфоновой кислоты, а также супрамолекулярные комплексы являются эффективными в загрязненных аминных растворах;

на основе термодинамических и адсорбционных исследований установлен механизм ингибирования разработанных новых ингибиторов коррозии металлов.

Достоверность полученных результатов. Основные научные положения, выводы обосновываются использованием современных электрохимических и физико-химических методов, определением квантово-химических и молекулярно-динамических характеристик, кинетических параметров и термодинамических функций изученных процессов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в установлении взаимосвязи между химической природой разработанных ингибиторов с их антикоррозийными свойствами и установления механизма ингибирования индивидуальных соединений и композиций на основе определения кинетических параметров и термодинамических функций.

Практическая значимость результаты исследования будет использовать

производству эффективных индивидуальных и композиционных ингибиторов коррозии металлов для кислых и щелочных сред.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов, полученных при использовании азот, фосфор содержащих соединений в качестве ингибиторов коррозии металлов:

органические соединения и их композиции внедрены в производство на Мубарекском газоперерабатывающем заводе (Справка Мубарекского газоперерабатывающего завода N825/GK-06 от 30 июня 2020 года). В результате появилась возможность предотвращения коррозии металлов, появляющихся вследствие обработки 35-40% ным водным раствором метилдиэтанолamina с целью очистки природного газа от кислых компонентов, т.е. H_2S и CO_2 ;

результаты проведенных научных исследований в рамках диссертационной работы использованы при выполнении научного проекта ОТ-Ф7-85 “Аминометеленфосфат кислотаси асосидаги алифатик ва гетероциклик металлар коррозияси ингибиторларини синтези ва физик-кимёвий хоссалари” при синтезе новых фосфорсодержащих соединений и разработке на их основе двухкомпонентных ингибиторов полимерного типа (справка МВССО 89-03-2492 от 9.06.2020 года). В результате появилась возможность нахождения оптимального состава многокомпонентных ингибиторов и установления закономерностей, касающихся механизма их действия.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 13 конференциях, из них 2 международных и 11 республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 5 научных работ, из них 3 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD).

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 110 страниц⁴.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре

⁴ Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. Халикову А.Ж. и д.х.н., доц. Каттаеву Н.Т. за научные консультации при выполнении диссертационной работы.

диссертации.

Первая глава диссертации «Современные теории коррозии металлов» посвящена обзору литературы, в котором рассмотрены современные теории коррозии металлов в различных средах, методы защиты металлов от коррозии, основы применения и механизм действия на коррозионный процесс индивидуальных и многокомпонентных ингибиторов полимерного типа. На основе анализа литературных данных сформированы цель и задачи и выбраны объекты исследования.

Во второй главе диссертации «Материалы и объекты, используемые при изучении физико-химических свойств и эффективности ингибиторов» изложены сведения об объектах исследования: гетероциклические производные фосфоновой кислоты, водорастворимые супрамолекулярные комплексы производных госсиполовой смолы с ПВП и ВРАЦ, а также различные полиэлектролиты – унифлок, ГИПАН, NaКМЦ и их композиции. Приведены способы подготовки загрязненных аминных растворов и электродов, методы исследования физико-химических свойств соединений, эффективности ингибиторов, а также современные теории обработки экспериментальных результатов и их анализ.

В третьей главе диссертации «Ингибирующие коррозию свойства и эффективность одно- и многокомпонентных систем» приведены результаты электрохимических, гравиметрических и электронно-микроскопических исследований. Один из эффективных и экспрессных методов определения антикоррозийных свойств ингибиторов является метод определения кинетики процесса а именно изменения поляризационного сопротивления в зависимости от концентрации ингибитора, соотношения компонентов, температуры и pH раствора. Поляризационное сопротивление возрастает вследствие возникновения на поверхности электрода защитной пленки, плохо пропускающей электрический ток.

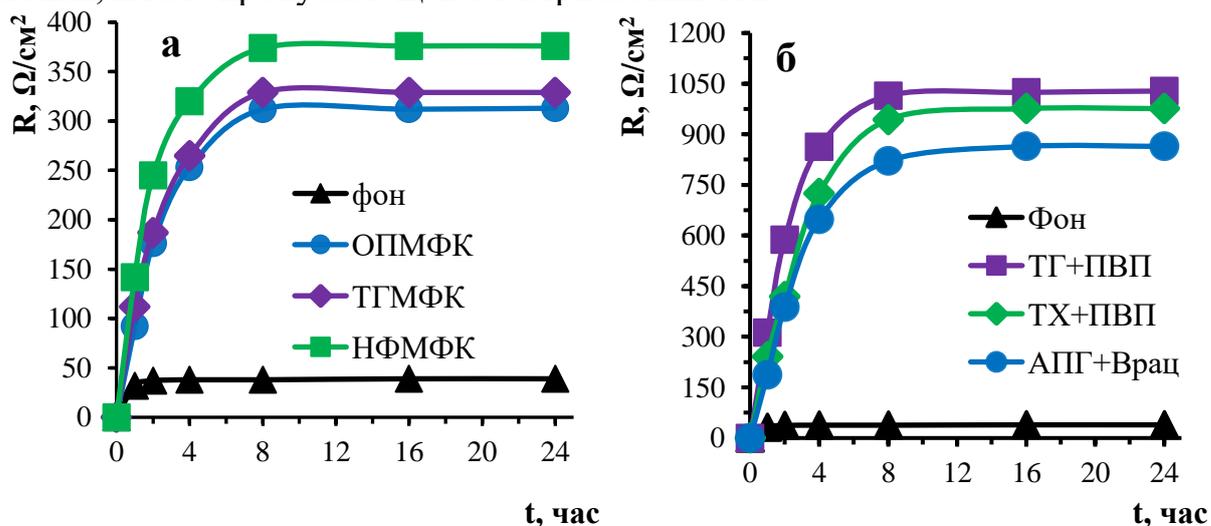


Рис.1. Кинетические кривые поляризационного сопротивления стального электрода при 293К в фоновом растворе и в присутствии индивидуальных соединений $C_{\text{инг}} = 100$ мг/л (а) и супрамолекулярных комплексов $C_{\text{инг}} 40$ мг/л (б).

Возникший защитный слой ухудшает взаимодействие раствора с поверхностью металла. На рис.1.а приведены результаты измерения поляризационного сопротивления в присутствии индивидуальных ингибиторов их введение в загрязненный аминный раствор увеличивает поляризационное сопротивление и с увеличением концентрации ингибиторов сопротивление возрастает. Сопротивление фонового раствора равно 39 ом/см², введение ингибитора ОПМФК в фоновый раствор увеличивает сопротивление до 313 ом/см², ТГМФК – до 329 ом/см², НФМФК - до 376 ом/см². Такой результат показывает резкое ингибирование коррозии и позволяет определить эффективность ингибитора.

Водорастворимые супрамолекулярные комплексы госсипола проявляют еще лучшие ингибирующие свойства (рис.1,б). При 293 К и концентрации 40 мг/л супрамолекулярного комплекса поляризационное сопротивление раствора в течении 24 часов достигает 864-1028 ом/см². По результатам измерений поляризационного сопротивления ингибированных растворов рассчитаны значения степени защиты от коррозии и коэффициента торможения исследованных соединений.

Таблица 1.

Результаты определения эффективности двухкомпонентных ингибиторов при 293К по кинетическим кривым поляризационного сопротивления стального электрода.

Ингибитор	C _{инг} , мг/л	R, Ом/см ²	γ	η, %
ОПМФК+ ГИПАН	0	39	-	-
	10	327	8,38	88,073
	20	449	11,51	91,31
	30	728	18,66	94,64
	40	1263	32,38	96,91
ТГМФК+ ГИПАН	0	39	-	-
	10	294	7,54	86,73
	20	422	10,82	90,76
	30	647	16,59	93,97
	40	1128	28,92	96,54
НФМФК+ УНИФЛОК	0	39	-	-
	10	313	8,03	87,54
	20	417	10,69	90,65
	30	847	21,712	95,39
	40	1347	34,54	97,10

При увеличении концентрации супрамолекулярного комплекса до 40 мг/л

эффективность ингибирования заметно возрастает. Например, при увеличении концентрации супрамолекулярного комплекса ГТ+ПВХ антикоррозионная эффективность возрастает с 90,82 % до 96,21%, для ГТ+ПВП с 81,94% до 96,05%, а для АПГ+ВРАЦ с 80,10% до 95,49%. Расчет коэффициента торможения показал такую-же тенденцию. Таким образом, можно прийти к выводу о том, что даже при малых концентрациях (на 2,5 раза меньших по сравнению с индивидуальными ингибиторами) супрамолекулярные ингибиторы проявляют высокую эффективность.

Исследовано влияние различных факторов на кинетику электродных процессов методом поляризационных кривых. Образование ионов металлов из его атомов в кислых средах можно охарактеризовать следующими реакциями: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^{-}$; $H_3O^{+} + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + H_2O$. Таким образом одновременно протекают два процесса – анодное растворение металла и реакция выделения водорода на катоде. При этом электронные переходы протекают на поверхности металла, а движение ионов в электролите. В процессе электрохимической реакции анодные E_a и катодные E_k потенциалы уравниваются и возникает стационарный или смешанный (компромиссный) $E_{ст}$ потенциал. С появлением стационарного потенциала значения катодного и анодного токов равняются между собой и получается ток коррозии или ток самопроизвольного растворения металла: $i_a = i_k = i_{кор}$. Если в этом состоянии не наблюдается электродный процесс, то уравниваются электродные потенциалы, происходит полная поляризация и процесс коррозии останавливается.

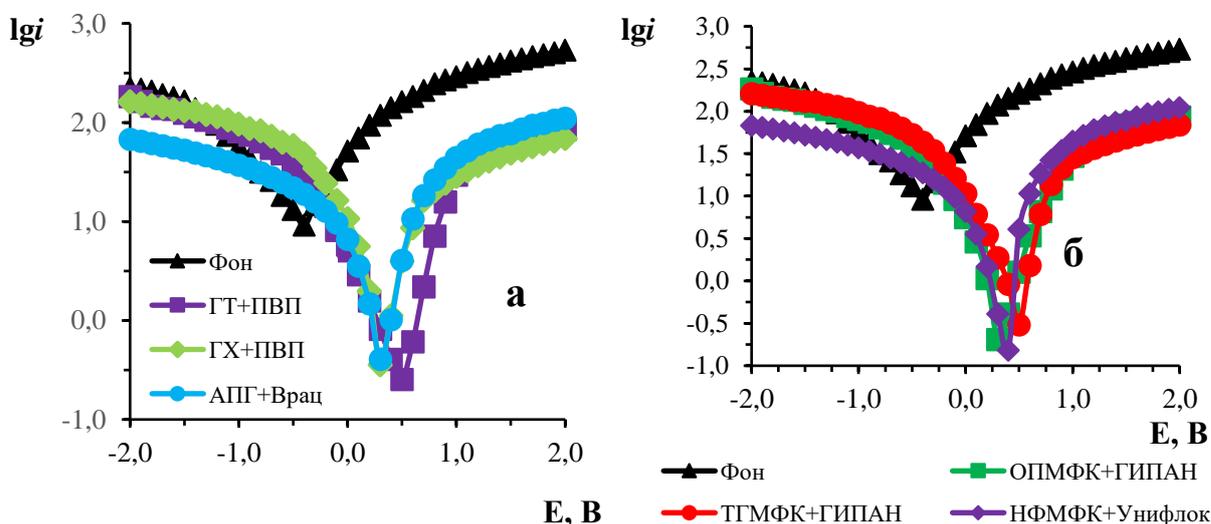


Рис.2. Поляризационные кривые стального электрода при 293К, в фоновом растворе и в присутствии $C_{инг}=40$ мг/л супрамолекулярных комплексов производных госсипола (а) и двухкомпонентных ингибиторов полимерного типа (б).

Исследования кинетики электродных процессов методом поляризационных кривых проведены и для супрамолекулярных комплексов производных госсиполовой смолы и определена их оптимальная концентрация в качестве ингибитора – 40 мг/л. Сдвиг стационарного

потенциала при использовании в качестве ингибитора супрамолекулярного комплекса больше по сравнению с индивидуальным соединением (рис.2,а). При этом значение коррозионного тока оказывается значительно меньшим. Такие результаты указывают на большую эффективность супрамолекулярных комплексов, что подтверждается и значениями коэффициента торможения и степени защиты.

Исследования двухкомпонентных ингибиторов полимерного типа в зависимости от температуры, концентрации и соотношения компонентов методом поляризационных кривых позволили установить оптимальную концентрацию – 40 мг/л и соотношение компонентов – 1:1 (рис.2,б). Двухкомпонентные ингибиторы проявили синергетический эффект при эквимольном соотношении и по ингибирующим свойствам оказались эффективными по сравнению с индивидуальными соединениями и супрамолекулярными комплексами. Например, степень защиты системы ГИПАН+ОПМФК при 293 К и концентрации 40 мг/л достигает 97,78 %, а для системы УНИФЛОК+НФМФК – 98,32 %. Таким образом, метод поляризационных кривых подтверждает результаты исследования, полученные методом поляризационного сопротивления.

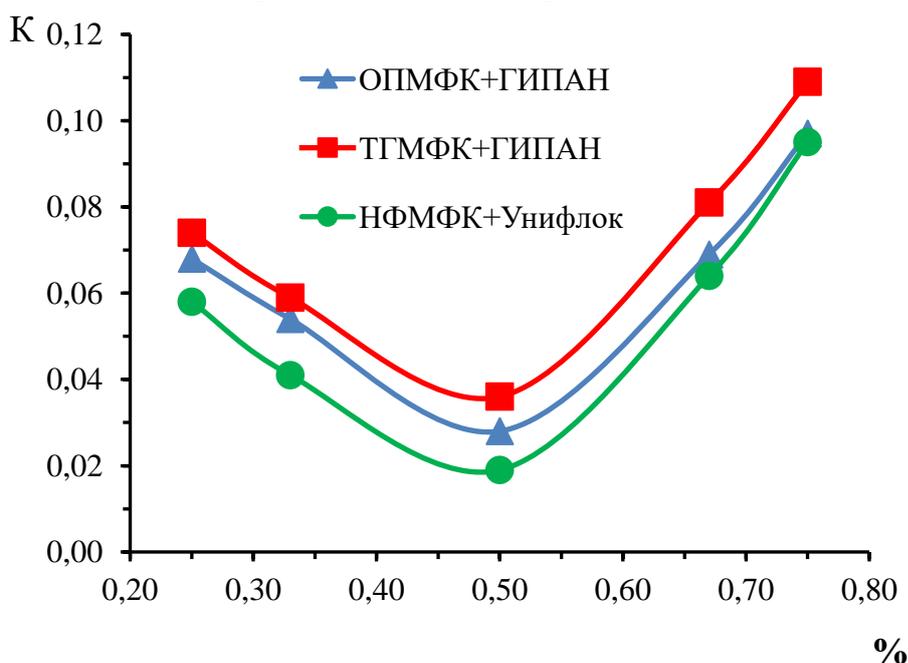


Рис.3. Зависимость скорости коррозии стального электрода при 293К, $C_{инг.}=10$ мг/л от соотношения компонентов в композиции.

Для подтверждения результатов электрохимических методов и расчета кинетических и термодинамических параметров процессов ингибирования коррозии и адсорбции были проведены гравиметрические исследования в зависимости от концентрации ингибиторов, температуры, рН среды, соотношения компонентов, а также изучена кинетика этих процессов.

Во всех случаях с повышением концентрации ингибитора и при достижении 100 мг/л достигается максимальная степень защиты. В случае индивидуальных ингибиторов с повышением температуры степень защиты уменьшается. Для супрамолекулярных комплексов наблюдаются такие же

закономерности: с увеличением концентрации степень защиты повышается, а с увеличением температуры эффективность ингибитора снижается. В случае композиционных ингибиторов, как было отмечено выше, наблюдается синергетический эффект для эквимольного соотношения (рис.3). При увеличении температуры эффективность ингибитора практически не изменяется. Такая закономерность указывает на то, что наряду с физической наблюдается и химическая адсорбция ингибитора на поверхности металла.

В четвертой главе диссертации «**Определение кинетических и термодинамических параметров процессов коррозии и ингибирования**» приведены результаты определения кинетических и термодинамических параметров и на основе полученных данных сделаны выводы о природе процесса ингибирования и механизма действия ингибиторов различной химической природы. С помощью уравнения Аррениуса используя уравнение прямой $\log K = f(1000/T)$ определены энергии активации и транзитного состояния для различных концентраций индивидуальных ингибиторов (рис.4).

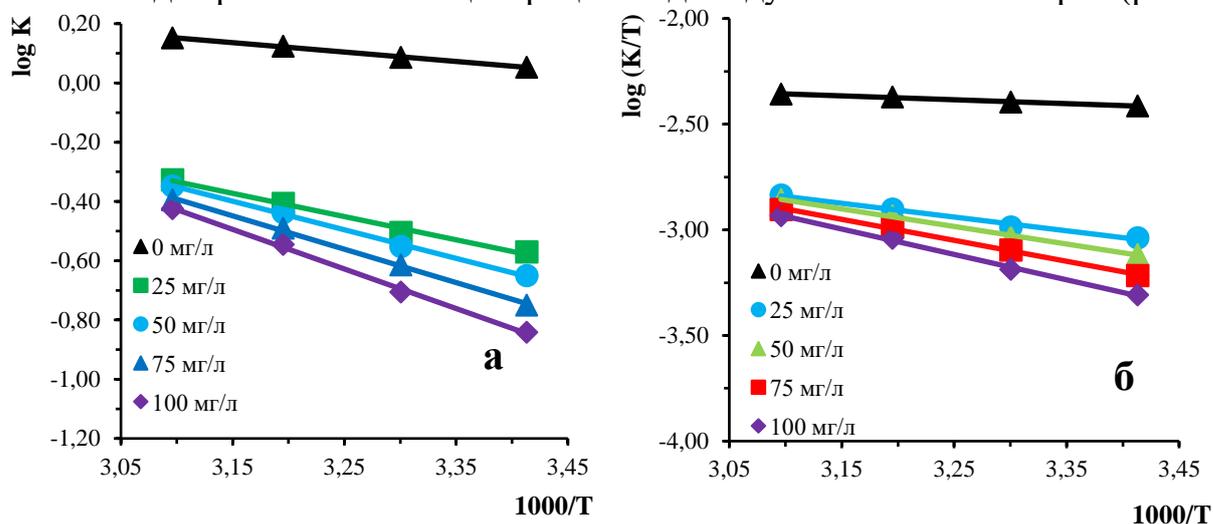


Рис.4. Зависимости по Аррениусу (а) и транзитного состояния (б) для стального электрода при 293К в фоновом растворе и присутствии различных концентраций ОПМФК.

По уравнению
$$K_{\text{грав}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (1)$$

найлены значения изменения энтальпии и энтропии процессов коррозии и ингибирования. По прямым $\log(K/T) = f(1000/T)$ найдены транзитные состояния, изменение стандартной энтальпии по уравнению $\text{slope} = -\Delta H_{\phi}/2,303R$, изменение энтропии по уравнению $\text{intercept} = \left[\log \frac{R}{Nh} + \left(\frac{\Delta S_a}{2,303R}\right)\right]$. Разница между энергией активации и энтальпией определяет природу покрытия ингибитора на поверхность металла по Лейдеру. По такой же методике определены значения энергии активации, энтальпии, энтропии процессов и зависимость транзитного состояния (рис.5). Из табл.2 видно, что в отсутствии ингибитора и в его присутствии в растворе ΔH_a положительна и процесс эндотермический. Значит такой процесс требует дополнительной энергии. В случае присутствия ингибитора значение энтальпии намного больше, чем при его отсутствии. С увеличением

концентрации ингибитора значение ΔH_a возрастает, т.е. ингибитор образует комплекс с металлом и для образования такого комплекса требуется дополнительная энергия.

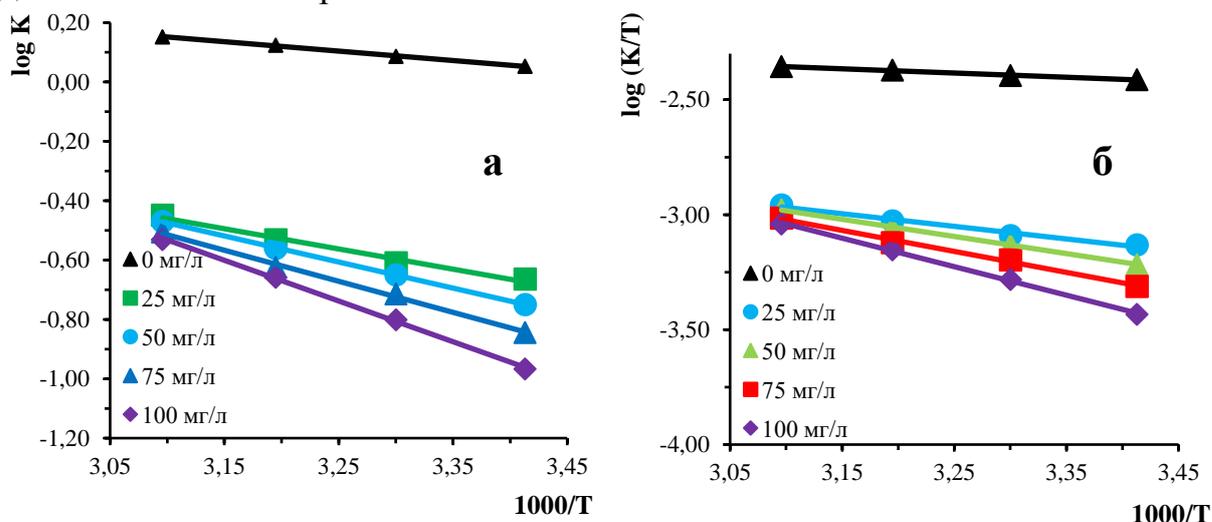


Рис.5. Зависимости по Аррениусу (а) и транзитного состояния (б) для стального электрода при 293К, в фоновом растворе и в присутствии различных концентраций НФМФК.

Важно отметить и тот факт, что значения энтропии активации в присутствии ингибитора отрицательное, это указывает на устойчивое состояние комплекса и процесс ассоциации превалирует над процессом его диссоциации. При увеличении концентрации образуется активированный комплекс железо-ингибитор, что указывает на устойчивость комплекса и уменьшение беспорядка.

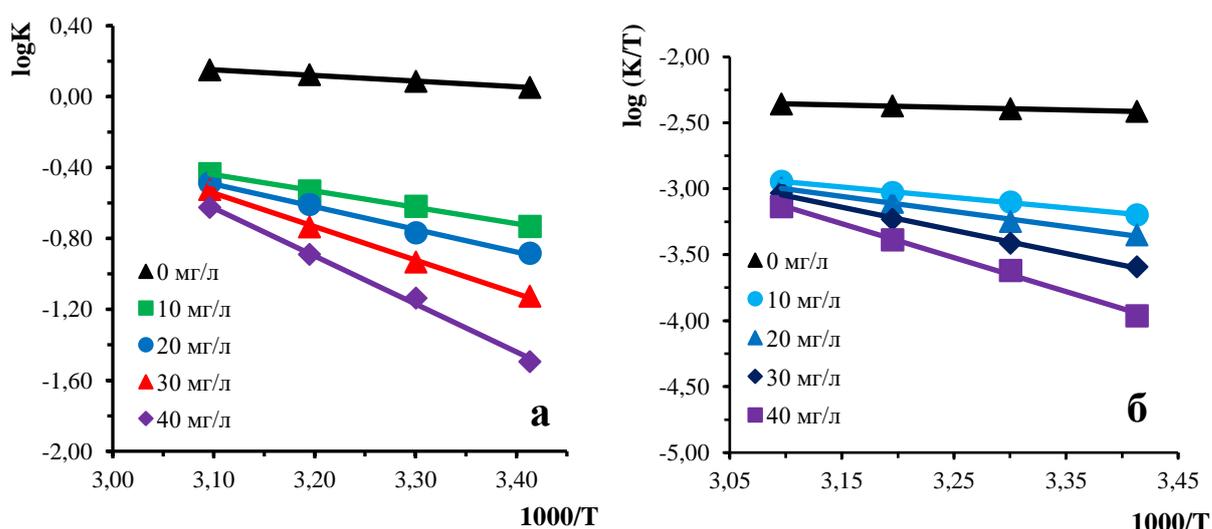


Рис.6. Зависимости по Аррениусу (а) и транзитного состояния (б) для стального электрода при 293К, в фоновом растворе и в присутствии различных концентраций супрамолекулярного комплекса ГТ+ПВП.

Термодинамические функции для процессов коррозии и ингибирования по Аррениусу и по зависимости транзитного состояния рассчитаны и для

супрамолекулярных комплексов (рис.6). При добавлении ингибитора значение энергии активации коррозии увеличивается в 6-9 раз (табл.2), что указывает на образование энергетического барьера для её протекания. При увеличении концентрации ингибитора значение энергии активации значительно возрастает.

Таблица 2.

Термодинамические функции процессов коррозии стального электрода при 293К и ингибирования коррозии в присутствии различных концентраций индивидуальных ингибиторов

Ингибитор	C, мг/л	E_a , кДж/моль	ΔH_a , кДж/моль	ΔS_a , кДж/(моль·К)
ОПМФК	0	6,07	3,52	-231,79
	25	15,02	12,46	-213,36
	50	18,47	15,92	-202,98
	75	21,56	19,01	-194,19
	100	25,57	23,01	-182,46
ТГМФК	0	6,07	3,52	-231,79
	25	14,94	12,39	-213,13
	50	20,30	17,75	-196,80
	75	22,24	19,69	-191,63
	100	29,01	26,46	-171,19
НФМФК	0	6,07	3,52	-231,79
	25	14,53	11,98	-217,18
	50	15,38	12,82	-215,04
	75	18,41	15,85	-206,43
	100	26,28	23,72	-182,26

При добавлении ингибитора в фоновый раствор значение энтальпии возрастает и закономерно повышается с увеличением концентрации (табл.3). Ингибирования идет в несколько стадий: вначале молекулы адсорбированной воды и сульфида водорода на поверхности металла должны десорбироваться, этот процесс требует энергии. Только после этого ингибитор покрывает поверхность металла и процесс адсорбции является экзотермическим. Общее положительное изменение энтальпии при протекании этих процессов положительное, что указывает на превалирующую роль эндотермического процесса десорбции ранее адсорбированных молекул воды и сульфида водорода.

В фоновом растворе энтропия принимает большие отрицательные значения. При добавлении ингибитора за счет процессов десорбции ранее адсорбированных молекул воды и сульфида водорода значения энтропии возрастают. Таким образом, добавление в фоновый раствор индивидуального

Таблица 3.

Термодинамические функции процессов коррозии стального электрода при 293К и ингибирования коррозии в присутствии различных концентраций супрамолекулярных комплексов

Ингибитор	C, мг/л	E _ф , кЖ/моль	ΔH _ф , кЖ/моль	ΔS _ф , кЖ/(моль·К)
ТГ+ПВП	0	6,07	3,52	-231,79
	10	17,68	15,12	-207,13
	20	24,47	21,91	-187,12
	30	36,17	33,61	-151,82
	40	51,83	49,28	-104,87
ТХ+ПВП	0	6,07	3,52	-231,79
	10	18,66	16,10	-191,79
	20	23,61	21,05	-188,99
	30	39,81	37,25	-140,26
	40	60,91	58,36	-75,29
АПГ+Врац	0	6,07	3,52	-231,79
	10	18,66	16,10	-187,72
	20	23,61	21,05	-193,62
	30	39,81	37,25	-148,63
	40	60,91	58,36	-114,86

ингибитора или супрамолекулярного комплекса повышает энергию активации и создает энергетический барьер процессу коррозии. Во всех случаях разница в значениях энергии активации и энтальпии в пределах 2,55, что указывает на мономолекулярность процесса адсорбции.

Адсорбция характеризуется изотермами, полученными различными методами. При изучении коррозии, в основном, используют изотермы Фрумкина (2), Темкина (3) и Ленгмюра (4):

$$\frac{\theta_{\text{грав.}}}{1-\theta_{\text{грав.}}} \exp(-2f\theta_{\text{грав.}}) = K_{\text{адс.}} C_{\text{инг.}} \quad (2)$$

$$\exp(f\theta_{\text{грав.}}) = K_{\text{адс}} C_{\text{инг}} \quad (3)$$

$$\frac{C_{\text{инг.}}}{\theta_{\text{грав.}}} = \frac{1}{K_{\text{адс.}}} + C_{\text{инг.}} \quad (4)$$

где $\theta_{\text{грав.}}$ – степень покрытия, $K_{\text{адс.}}$ – константа равновесия процесса адсорбции-десорбции, $C_{\text{инг.}}$ – концентрация ингибитора.

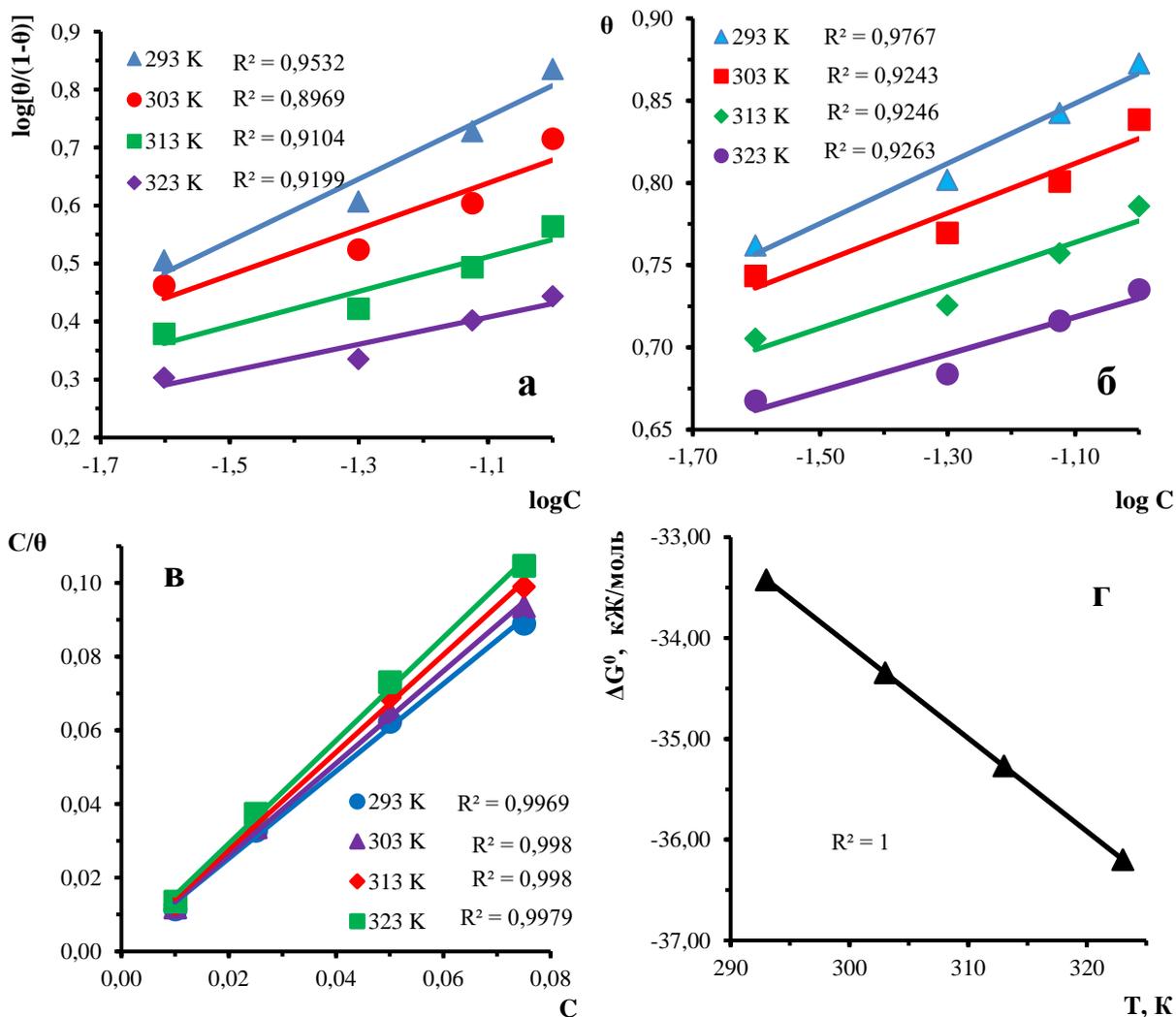


Рис.7. Изотермы адсорбции ОПМФК стальным электродом по Фрумкину (а), Темкину (б), Ленгмюру (в) и диаграмма Эллингема (г).

На основе вышеуказанных уравнений были построены изотермы адсорбции и определены константы равновесия. В случае построений по Фрумкину и Темкину коэффициенты корреляции оказались намного ниже единицы, по этой причине эти изотермы не были использованы для определения констант равновесия. Для изотерм по Ленгмюру коэффициенты корреляции во всех случаях оказались очень близкими к единице, поэтому значения констант адсорбционного равновесия определяли по этим изотермам (рис.7).

Такие зависимости были получены для всех исследованных соединений

и определены константы равновесия и термодинамические функции процесса адсорбции: стандартные энергии Гиббса определяли по значения $K_{адс}$.

$$\Delta G_{адс}^0 = -2,303RT \log(55,55K_{адс}) \quad (5)$$

По диаграмме Эллингема рассчитаны изменения значений стандартных энтальпий и энтропий. По температурной зависимости энергии Гиббса определяли $\Delta H_{адс}^0 = \text{intercept}$, $\Delta S_{адс}^0 = \text{slope}$.

Значения энергии Гиббса во всех случаях отрицательны, что указывает на самопроизвольность процесса адсорбции. Из литературы известно, что при физической адсорбции энергия Гиббса изменяется в пределах 20 кДж/моль, а при химической адсорбции – в пределах 40 кДж/моль. В нашем случае энергия Гиббса изменяется в пределах 33-36 кДж/моль, что позволяет утверждать о протекании как физической, так и химической адсорбции на поверхности стального электрода. С увеличением температуры значения энергии Гиббса становятся более отрицательными, что является свидетельством, что наряду с уменьшением физических взаимодействий, усиливается химическая адсорбция. Отрицательные значения $\Delta H_{адс}^0$ (изменяется в пределах от -6,73 до -11,64 кДж/моль) указывают на экзотермичность процесса адсорбции. Малые положительные значения $\Delta S_{адс}^0$ энтропийных изменений (изменяется в пределах от 74,7 до 92,5 Дж/моль·К) указывают на упорядоченность структуры и свидетельствуют об устойчивости адсорбционного слоя.

Таблица 4.

Термодинамические функции процесса адсорбции двухкомпонентных ингибиторов на поверхности стального электрода при соотношении компонентов 1:1, С=40 мг/л

Ингибитор	Т, К	$\Delta G_{адс}$, кДж/моль	$\Delta H_{адс}$, кДж/моль	$\Delta S_{адс}$, Дж/моль·К
ОПМФК+ГИПАН	293	-32,51	-4,51	95,6
	303	-33,47		
	313	-34,42		
	323	-35,38		
ТГМФК+ГИПАН	293	-32,67	-7,24	86,7
	303	-33,47		
	313	-34,42		
	323	-35,24		
НФМФК+Унифлок	293	-32,22	-4,04	96,2
	303	-33,19		
	313	-34,15		
	323	-35,11		

В случае двухкомпонентных ингибиторов даже при их малых концентрациях достигается высокая эффективность 98,32 % и с увеличением температуры степень защиты практически не изменяется, что указывает на присутствие наряду с физической и химической адсорбции.

На основе вышеуказанных уравнений (2-4) были построены изотермы адсорбции Фрумкина, Темкина и Ленгмюра. Для изотерм по Ленгмюру коэффициенты корреляции во всех случаях оказались очень близкими к единице, поэтому значения констант адсорбционного равновесия определяли по этим изотермам.

Как было сказано выше, в случае двухкомпонентных систем на полимерной основе оптимальным, проявляющим синергетический эффект, оказалось эквимолярное соотношение. Дальнейшие электрохимические, гравиметрические и физико-химические исследования двухкомпонентных систем проводились для данного соотношения. Результаты определения термодинамических функций процесса адсорбции композиционных ингибиторов на поверхности электрода приведены в табл.4.

Результаты кинетических исследований процессов коррозии и адсорбции на основе изотерм Ленгмюра и определения констант равновесия адсорбции были теоретически обработаны по уравнению Аррениуса, методом определения стандартных энтальпий и энтропий по диаграммам Эллингема и расчета стандартной энергии Гиббса на основе фундаментального уравнения термодинамики. Термодинамические расчеты показали эффективность двухкомпонентных ингибиторов по сравнению с индивидуальными и супрамолекулярными соединениями, что подтверждается высокими значениями энергии активации коррозии и большими отрицательными значениями стандартной энергии Гиббса, а также наблюдаемыми закономерностями в изменениях энтальпии и энтропии адсорбционного процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены квантово-химические характеристики синтезированных соединений, что позволило установить активные центры, ответственные за процесс ингибирования.
2. Показана зависимость значений коэффициента торможения, степени защиты от коррозии, степени заполнения поверхности электрода и константы равновесия адсорбции в ингибированных системах в зависимости от различных факторов.
3. Выявлен синергетический эффект действия двухкомпонентных ингибиторов в системах «полиэлектролит-производные фосфоновой кислоты» в эквимолярных соотношениях.
4. Определен убывающий ряд эффективности ингибирующих свойств исследованных соединений: двухкомпонентные ингибиторы полимерного типа < супрамолекулярные комплексы водорастворимых производных

госсипола < индивидуальные соединения производных фосфоновой кислоты.

5. Рассчитаны термодинамические функции процесса ингибирования коррозии металлов по Аррениусу и транзитному состоянию. Процесс адсорбции выражен через кинетические параметры и термодинамические функции.
6. Разработанные на основе органических соединений и их композиций ингибиторы коррозии металлов внедрены в производство на Мубарекском газоперерабатывающем заводе.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

AZIMOV LAZIZBEK AZAMAT UGLI

**PHYSICAL AND CHEMICAL PRINCIPLES OF STEEL CORROSION
INHIBITION IN PROCESS OF GAS PURIFICATION BY AMINES**

02.00.04 – Physical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent-2021

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The purpose of the study is elaboration of new effective inhibitors of metals corrosion using in process of gases purification from hydrogen sulphide and determination of inhibition mechanism.

The objects of research work are phosphorus-containing heterocyclic compounds, supramolecular complexes and polyelectrolytes.

The scientific novelty of the research: consists from follows:

For the first time sinergatical effect of action of two – components inhibitors in system polyelectrolyte – derivatives of phosphonic acid in equivalent quantities has been determined;

for first time raw of decreasing effectivity of inhibitoral properties of investigated compounds: two compound systems of polymer type < supramolecular complex of water soluble derivatives of gossypol < individual derivaties of phosphonic acid has been determined;

mechanism of inhibition by heterocyclic derivatives of phosphonic acid on the surface of metals was proposed;

on the base of determination of quantum-chemical characteries of synthesised compounds their active centers responsible of process of inhibition were determined.

Introduction of research. Based on scientific results obtained using nitrogen, phosphorus-containing compounds as metal corrosion inhibitors:

organic compounds and their composition were introduced in production on the Mubarak gas-processing plant (Reference of Mubarak gas-proctssing plant №825/GK-06 of from 30.06.2020 year). In result possibility has appeared by preventing of metal's corrosion awing treatment by 30-40% water solution of methylidiehtanol amine with aim of purification of natural gas from acid components such as H₂S and CO₂;

results of carried out scintifical investigations in this dissertation were used at carring out scintifical project OT-F7-54 “Synthesis and physicochemical properties of corrosion inhibitors of aliphatic and heterocyclic metals based on aminomethelenophosphate acid” at synthesis of new phosphorus containing compounds and elaboration on their base two components inhibitors of polymer type (Reference MHSSE 89-03-2492 from 9.06.2020 year). In results possibilty of determination of optimal composition of multicomponents inhibitors and peculiarities of mechanism of their inhibitoral action were determined.

The structure and scope of the dissertation. Dissertation consists from introduction, four chapters, conclutions, list of used literature and appendix. The volume of the thesis is 110 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Акбаров Х.И., Рашидова К.Х., Азимов Л.А. Разработка двухкомпонентных ингибиторов коррозии на основе полиэлектролита и гетероциклических соединений // Universum: Химия и биология. –Москва. 2019. № 11(65). –С. 68-71. (02.00.00. №2).
2. Акбаров Х.И., Рашидова К.Х., Азимов Л.А., Уснаддинова С., Суюнов М. Двухкомпонентные ингибиторы на основе гетероциклических соединений с полиэлектролитами // Композиционные материалы Ташкент. 2020. №2. –С. 20-23. (02.00.00. №4).
3. К.Х. Рашидова, Л.А. Азимов, Д.Э. Тургунов, Х.И. Акбаров Синтез аминофосфонатов // Композиционные материалы Ташкент. 2021. №2. –С. 285-289. (02.00.00. №4).
4. Azimov L.A., Toshov H.S., Kattayev N.T., Xaitboev A.X., Guro V.P., Akbarov X.I. DI-(7-aminodezoksivazitsin-9-tion)-gossipolning polivinilpirrolidon bilan supramolekulyar kompleksining antikorrozion xususiyatlarini o‘rganish // SamDU Ilmiy axborotnoma, aniq va tabiiy fanlar seriyasi, - 2021. №3. 39-46 b. (02.00.00. №9).
5. Азимов Л.А., Рашидова К.Х., Акбаров Х.И. Термодинамика ингибирования коррозии сталей в присутствии гетероциклических соединений. Universum: Химия и биология. –Москва. 2021. № 10(88). –С. 71-77. (02.00.00. №2).

II бўлим (II часть; II part)

6. Акбаров Х.И., Л.А.Азимов, К.Х.Рашидова, А.Ж.Холиқов. Действие фосфосодержащих ингибиторов на коррозию алюминия. “Новые композиционные материалы: структура, свойства и применение” Республиканская научно-техническая конференция, ГУП “Фан ва тараққийёт” и ТашГТУ имени Ислама Каримова, г. Ташкент 5-6 апрел 2018 г. 426-427 ст.
7. Azimov L.A., Sharifov A.E., Eshnazarova M.B., Akbarov H.I., Xoliqov A.J. Fosfor va azot tutgan organik ingibitorlarni samaradorligini qutblanish qarshiligi usulida o‘rganish “Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани, ЎзМУ, Тошкент ш., 2018 йил 11 май, 62-63 б.
8. Рашидова К.Х., Акбаров К.Х., Азимов Л.А. Защита металлов от коррозии ингибитором гетероциклического строения. “Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни” Республика илмий-амалий анжумани, СамДУ, Самарқанд ш., 2018 йил 24-25 май, 56-57 б.
9. Азимов Л.А., Каттаев Н.Т., Акбаров Х.И. Химическая деструкция метилдиэтанолamina в процессах очистки кислых газов. “Кимёнинг долзарб муаммолари” Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани. ЎзМУ, Тошкент ш., 24-25 май 2019, 9-10 б.
10. Akbarov H.I., Xoliqov A.J., Rashidova K.X., Azimov L.A., Umrullayeva U.B., Usnaddinova S.P. Ko‘p komponentli ingibitorlarning turli haroratlarda

samaradorligi. “Ресурсо- и энергосберегающие, экологические безвредные композиционные и нанокоспозиционные метериалы” Республикаская научно-техническая конференция, ГУП “Фан ва тараққийёт” и ТашГТУ имени Ислама Каримова, г. Ташкент 25-26 апрель 2019 г. 140-141 ст.

11. Акбаров Х.И., Холиков А.Ж., Рашидова К.Х., Азимов Л.А., Курбанова Л.М., Уснаддинова С.П., Бозорова Ш.Ш. Ингибирующие системы на основе пипиредин-1-ил-метеленфосфоной кислоты с полиэлектролитами. “Кимёнинг долзарб муаммолари” Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани. ЎзМУ, Тошкент ш., 24-25 май 2019, 12 б.

12. Азимов Л.А., Рашидова К.Х., Шарифов А.Э., Холиков А.Ж., Акбаров Х.И. Кинетика электродных процессов в присутствии алифатических производных аминометиленфосфоной кислоты. “Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах” научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава и молодых ученых. НУУ, г. Ташкент 19-20 март, 2020 г. 392 с.

13. Азимов Л.А., Рахимбердиева М.К., Шокиров Н.М., Маҳсумов А.Ғ., Акбаров Х.И. Фосфор ва азот асосидаги кўп компонентли ингибиторларнинг антикоррозион самарадорлиги. “Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах” научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава и молодых ученых. НУУ, г. Ташкент 19-20 март, 2020 г. 392 с.

14. Азимов Л.А., Ўринбоев Р.Р., Тошов Ҳ.С., Каттаев Н.Т., Хайтбаев А.Х., Акбаров Х.И. Сувда эрувчан супрамолекуляр комплексларнинг ингибиторлик хусусиятлари. “Кимёнинг долзарб муаммолари” профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани. ЎзМУ, Тошкент ш., 4-5 феврал, 2021 йил. 53-54 б.

15. Азимов Л.А., Шокиров Н., Шарифов А.Э., Рашидова К.Х. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И. Фосфон кислотаси ҳосилаларининг полиэлектролитлар билан композицияларининг антикоррозион самарадорлиги. “Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани материаллари. ТКТИ, Тошкент ш., 10-11 март, 2021 йил. 542-544 б.

16. Azimov L.A., Toshov H.S., Kattayev N.T., Xaitboev A.X., Akbarov X.I. Yangi supramolekulyar kompleksining metall sirtiga adsorbsiyalanish termodinamikasi “Замонавий органик кимёнинг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани. ҚарДУ, Қарши ш., 1-май, 2021 йил 158-160 б.

17. Азимов Л.А., Каттаев Н.Т., Гуро В.П., Акбаров Х.И. (2-оксопиперидин-1-ил)метилфосфон кислотанинг пўлат коррозиясини ингибирлаш жараёнининг кинетик ва термодинамик параметрлари. “Рол современной химии и инноваций в развитии национальной экономики” Международная научно-техническая конференция. ФАПТИ, г. Фергана, 27-29 май, 2021 г. 233-236 с.

18. Lazizbek Azimov, Kamila Rashidova, Abduvali Khalikov, Khamdam Akbarov. Inhibition of steel from corrosion with the production of phosphonic acid in the process of gas purification with amines. XXII International Multidisciplinary Conference “Recent Scientific Investigation”. Proceedings of the Conference (July, 2021). Primedia E-launch LLC, Shawnee, USA. 2021. 45-52 p.

Автореферат “ЎзМУ хабарлари” таҳририяида таҳрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: _____ йил.

Қоғоз бичими 60x84 1/16. Адади __-нусаха.

Буюртма №_____

“_____” босмахонасида чоп этилди.

Тошкент ш.