

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

ЭШМАМАТОВА НОДИРА БАХРОМОВНА

**ТАРКИБИДА N, P, S ТУТГАН БИРИКМАЛАР АСОСИДАГИ
ОЛИГОМЕР КОРРОЗИЯ ИНГИБИТОРЛАРИНИНГ СИНТЕЗИ ВА
ФИЗИК–КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04—Физик кимё
(кимё фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2016

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Эшмаматова Нодира Бахромовна

Таркибида N, P, S тутган бирикмалар асосидаги олигомер коррозия
ингибиторларининг синтези ва физик–кимёвий

хоссалари..... 3

Эшмаматова Нодира Бахромовна

Синтез и физико-химические свойства олигомерных ингибиторов коррозии
на основе N, P, S содержащих соединений 29

Eshmamatova Nodira Baxromovna

Synthesis and physic-chemical properties of oligomeric inhibitors of corrosion
on the base of N, P, S containing compounds..... 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 79

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

ЭШМАМАТОВА НОДИРА БАХРОМОВНА

**ТАРКИБИДА N, P, S ТУТГАН БИРИКМАЛАР АСОСИДАГИ
ОЛИГОМЕР КОРРОЗИЯ ИНГИБИТОРЛАРИНИНГ СИНТЕЗИ ВА
ФИЗИК–КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

(кимё фанлари)

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2016

3

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 30.09.2014/В2014.5.К63 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифада ik-kimyo.nuu.uz манзилига ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим портали www.ziyo.net манзилига жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи: Акбаров Хамдам Икрамович кимё фанлари доктори,
профессор
фанлари доктори

Расмий

оппонентлар:

Шарипов Хасан Турабович кимё
фанлари доктори, профессор

Сидиқов Абдужалол Сидиқович
кимё фанлари доктори

Гуро Виталий Павлович кимё

Етакчи ташкилот: Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги 14.07.2016.К.01.02 рақамли Илмий кенгашнинг «_____» _____ 2016 йил соат _____ 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. Ўзбекистон Миллий

университети Маъмурий биносининг 2-қават 1-хонасида ўтказилади).

Докторлик диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (____ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: (100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел: (+99871) 246-67-71.

Диссертация автореферати 2016 йил « ____ » _____ тарқатилди.

(2016 йил « ____ » _____ даги ____ рақамли реестр баённомаси).

А.С. Рафиқов

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш раиси к.ф.д., профессор

Д.А. Гафурова

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш котиби к.ф.д.

Х.Т. Шарипов

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар
раиси к.ф.д., профессор

4

Кириш (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда ҳар йили металлларнинг 10% атроф муҳит билан кимёвий ёки электрокимёвий таъсирлашуви натижасида коррозияга учраб емирилади, бунинг оқибатида етказилаётган зарар миллиард сўмларни ташкил қилади¹. Замонавий техника ва технологияларнинг асосий материаллари бўлган темир асосидаги қотишмалар намлик, ҳаводаги кислород, азот, олтингугурт оксидлари ва бошқа кимёвий фаол моддаларнинг таъсири натижасида коррозияланишга учрайди.

Республикаимиз мустақилликка эришганидан буён кимё саноатида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришни ривожлантириш йўналишида илмий изланишларни юқори даражада ташкил этиш ва маҳаллий бозорни импорт ўрнини боса оладиган кимёвий реагентлар билан таъминлаш борасида кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилиб, муайян натижаларга эришилди. Бу борада органик ва олигомер бирикмалар асосида ишлаб чиқарилган ингибиторлар турли сув тизимлари ва сув таъминоти тармоқларида, нефтни қайта ишлаш ва нефт кимё саноатларида, барча энергетик қурилмаларни ҳимоялашда ишлатилади ва металлларни ишлаш даврини узайтиришини алоҳида таъкидлаш мумкин.

Жаҳон миқёсида металллар сифатини ошириш ва улардан самарали фойдаланиш юзасидан мақсадли тадқиқотларни амалга ошириш муҳим бўлиб, бу борада қуйидаги масалаларга алоҳида эътибор қаратилмоқда: жумладан, сувда эрувчан олигомер ва полимер ингибиторларнинг туз ҳосил қилиш

жараёнларига қарши курашда қўлланилиши, металл коррозиясини ингибирлаш хусусиятида мақбул шароитларни аниқлаш, таркибида азот, фосфор тутган бирикмалар асосида қора ва рангли металлларни турли муҳитларда химояловчи сувда эрувчан органик ва олигомер ингибиторларни синтез қилиш, ингибирлаш механизмининг физик-кимёвий қонуниятларини илмий жиҳатдан асослаш. Металл билан адсорбцион таъсирлашув натижасида унинг химоялаш хоссалари турли ҳароратларда қандай намоён бўлиши ва реакция механизмларини ўрганиш натижасида янги самарадор ингибиторлар ишлаб чиқариш бугунги кунда долзарб вазифалардан бири ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442- сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноатини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисида»ги қарори, Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 1992 йил 9 декабрдаги «Табиатни муҳофаза қилиш тўғрисида»ги, 2013 йил 27 майдаги «2013-2017 йилларда Ўзбекистон Республикасида атроф муҳит муҳофазаси бўйича ҳаракатлар дастури тўғрисида»ги Қарорлари ижросини таъминлашда ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган

¹Подопригора А.А. Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации // Вестник Югорского государственного университета. -2011. -Вып. 4 (23). - С.105-112.

вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технология ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертациянинг мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи. ²Ингибиторларни ишлаб чиқариш бўйича йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида жумладан, Institute for Technical and Macromolecular Chemistry (Германия), University of California, Max-Planck-Institute School of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry, University of Edinburgh (АҚШ), Technical University of Cluj-Napoca (Руминия), Москва давлат пўлат ва қотишмалар институт, Московская Академия тонкой химической технологии (Россия), Умумий ва ноорганик кимё институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Коррозия жараёнида органик бирикмаларни ингибирлаш хусусиятларига оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида бир қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: фаолланиш энергиясининг хусусиятларини ўзгариши аниқланган (Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Германия; University of Edinburgh, АҚШ); металл ва унинг қотишмалари пассивланишида ингибиторлар сифатида органик ва

ноорганик бирикмалар киритилган бўлиб, уларнинг механизми аниқланган (Technical University of Cluj-Napoca, Руминия); органик молекулаларни турли анионлар алмашинувчи гуруҳлар табиатига таъсири, коррозия ингибиторлари металллар ва қотишмаларда секинлатувчилар яратилган (Москва давлат пўлат ва қотишмалар институт, Россия); металлларни коррозиядан ҳимоялашда фойдаланиладиган органик бирикмалар синтез қилинган (Державинск давлат техника университети, Россия).

Дунёда металлларни коррозиядан ҳимоялаш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: амин гуруҳ тутган органик бирикмалар асосидаги юқори сифатли самарадорли ингибиторларни яратиш; пўлатнинг сувдаги коррозиясини сусайтиришда сиртга ингибиторларнинг таъсирини аниқлаш; ҳимоялаш хусусияти, бирикмаларнинг металл сиртига адсорбцияланиши, катод ва анод жараёнларни секинлаштириш билан боғлиқлигини исботлаш; қўлланилаётган ингибиторларга муҳит ва концентрациянинг таъсирини аниқлаш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Республикамиз ва хориж олимлари томонидан яратилган кўпгина тадқиқот ишлар коррозия ингибиторларини ишлаб чиқаришга бағишланган. Бугунги кунда коррозия ингибиторлари тадқиқотларида физик-кимёвий, электрокимёвий ва бошқа

²Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи www.dissercat.com, <http://www.fundamental-research.ru> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

6

турли усуллар ишлаб чиқилган³, 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. Пўлат сиртининг органик ва фосфат бирикмалар асосидаги ингибиторлар билан ингибирланиши қизиқарли ҳамда ўрганилмаган савол бўлиб қолмоқда. Комплекс тадқиқотлар янги экспериментал техника асосида юқори самарадорли ингибирловчи композицияларнинг синтезини амалга ошириш имконини яратади.

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. Ўзбекистон олимлари, жумладан Р.С. Тиллаев, Г.А. Цыганов, Ф.К. Курбанов, А.Т. Джалилов, В.П. Гуро, Х.И. Акбаров, А. Икрамов, Д. Юсупов, З.Б. Таджиходжаев ва бошқалар металлларни коррозиядан ҳимоялаш муаммосини ҳал қилишда ҳамда ингибиторлар сифатида ишлатиладиган кимёвий бирикмаларни синтез қилиб олинишида ўз илмий тадқиқотлари билан катта ҳисса қўшганлар⁴.

Фосфатли ингибиторларнинг юқори самарадорлиги турли муҳитда

асослаб кўрсатилган⁵, бироқ жуда кўп тадқиқотларда тоза фосфатли ёки полифосфатли бирикмалар қўлланилган бўлиб, органик фосфатли тузлар кам ўрганилган ёки тўлиқ ёритилмаган. Коррозия ингибиторлари қўлланилиши бўйича кўпгина ишлар маълум бўлиб, эритмада металлларни таъсирлашув қобиляти кимёвий фаол гуруҳлар учунгина тааллуқлидир.

Атроф-муҳитни химоялашга бўлган талабнинг ортиши билан, металлларни коррозиядан сақлашда индивидуал кимёвий бирикмалар қўлланилишининг қуйи самарадорликка олиб келиши миқдорий усуллар ёрдамида олдиндан маълум ингибиторларнинг қўлланилиш доирасини кескин чегаралаб қўймоқда. Шунинг учун экологик хавфсиз, кам захарли ингибиторлар ишлаб чиқирилиши долзарб масала бўлиб бормоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф. 3-151 «Полимерлар биологик фаол бирикмалар ва ингибиторлар сифатида» (2007-2011 йй.); ЁФ-7-1 «Маҳаллий хом ашё асосида металллар коррозияси ингибиторларининг янги авлоди» (2014-2015 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади металлларни коррозиядан самарали химоялайдиган янги олигомер ингибиторларни яратиш ҳамда улар

³Вагапов Р.К., Игошин Р.В., Кузнецов Ю.И., Цирюльников Н.Б. Практика противокоррозионной защиты. М. 2009. №3. (53).-С.19-26.

⁴Останов У.Ю., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Акбаров Х.И., Холиков А.Ж. Ингибирование коррозии углеродистой стали добавками МАГ-1 и МАГ-2 в различных средах // Энциклопедический справочник. -М. 2009. -№4. -С. 31-32.

⁵Дорохова Е.А., Креис И.Б., Буркитбаева Б.Д. Адсорбция полифосфатов на стальном электроде // Вестник КазНУ. Сер.химия. 2002. -№5. -С.109-113.

таъсирининг физик-кимёвий хусусиятларини аниқлашдан иборат. Мақсадга эришиш учун қуйидаги **тадқиқот вазифалар** белгиланди: металллар коррозиясида таркибида азот, фосфор, олтингугурт тутган бирикмалар асосида олигомер ингибиторларни синтез қилиш; бирикмаларни квант-кимёвий ва молекуляр-динамик тавсифларини ҳисоблаш;

металллар коррозиясида синтез қилинган олигомер бирикмаларни турли фон эритмаларда ингибирлаш механизмларини аниқлаш;

металллар коррозиясида электрокимёвий, гравиметрик усулларда турли азот тутган органик бирикмалар ҳамда фосфор кислотаси асосидаги аддуктлар ва олигомерларни қўллашда самарадорли ингибиторларни яратиш ҳамда уларни адсорбция хоссаларини аниқлаш;

олинган ингибиторларни лаборатория шароитида синовдан ўтказиб, ишлаб чиқаришда амалиётга татбиқ қилиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида азот, фосфор, олтингугурт тутган аддуктлар (тиомочевина фосфати, мочевино фосфати, меламина фосфати, гексаметилендиамин фосфати), фосфат кислотаси асосидаги олигомер

ингибиторлар (диметилолгексаметилендиамин фосфати, диметилол мочеви́на, диметилол мела́мин, диметилолмочеви́на фосфати, диметилолмела́мин фосфати) ҳамда пўлат ва бошқа металл намуналари олинган.

Тадқиқотнинг предмети сифатида органик бирикмалар ва фосфор кислотаси асосидаги аддуктлар, олигомер типидagi ингибиторларни синтези ҳамда ингибирлаш механизмининг умумий қонуниятлари олинди.

Тадқиқот усуллари. Тадқиқотда кутбланиш эгрилари, кутбланиш қаршилиги, хронопотенциометрик, гравиметрик, криоскопик, квант кимёвий, микроскопик, рентгенофлуорисцент спектрометрия ҳамда ИҚ спектроскопик усуллар қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат: илк бор таркибида азот, фосфор, олтингугурт тутган аддуктлар тиомочеви́на, мочеви́на, мела́мин ва гексаметилендиамин ҳамда олигомер типидagi ингибиторлар фосфор кислотаси асосида синтез қилинган; металлларни коррозиядан самарали ҳимоялашда олигомер ингибиторларнинг ҳимояланиш ва таъсирлашиш механизми таклиф этилган; юқори самарали ҳимояланишда коррозия токи ва тезлиги, ҳимоялаш даражаси, тормозлаш коэффициентининг ҳароратга ҳамда ингибиторларни қўллашда турли концентрациялардаги оптимал шароитлари аниқланган; металллар коррозиясида электрокимёвий, гравиметрик усулларда турли азот тутган органик бирикмалар ҳамда фосфор кислотаси асосидаги аддуктлар ва олигомерларни ингибирланган системаларда адсорбцияланиш мувозанат константаси ва электродларнинг тўла қопланиш даражалари аниқланган;

синтез қилиб олинган олигомерларнинг пўлат сиртида турли муҳитларда бошланғич моддадан таркиби ва структурасидан фарқ қиладиган ҳимоя қаватлар ҳосил қилиши исботланган.

8

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат: Биринчи марта мочеви́на ва мела́мин асосида органик ва олигомер ингибиторлар олиш усуллари ишлаб чиқилган, самарадор ингибиторлар диметилолмочеви́на фосфати (ОИКМ-8), диметилолмела́мин фосфати (ОИКМ-9) таклиф қилинган. Янги бирикмалар ишлаб чиқариш шароитларида синовдан ўтказилиши билан бирга эътиборли жиҳати қўлланишга тавсия этилган, барча танланган шароитларда ингибиторлар ўз ҳимоялаш хоссаларини сақлаб қолган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Тадқиқотнинг асосий мазмуни, хулосалар ва тавсияларнинг асосланганлиги ҳеч қандай шубҳа туғдирмайди, чунки улар тадқиқотнинг замонавий физик-кимёвий ва квант–кимёвий усуллари асосида шакллантирилган. Олинган тадқиқот натижалари ингибиторларни ҳимоялаш механизмини тушунтириб беради.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқотдан олинган натижаларнинг илмий аҳамияти шундан иборатки, синтез қилинган олигомер ингибиторлар ҳимоя механизмининг аниқланиши бирикмаларнинг турли тузилиш структуралари, уларнинг физик-кимёвий хусусиятларига

боғлиқлиги билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шуни кўрсатадики, олигомер бирикмалар ва уларни композициялари нафақат тоза пўлат сиртида, балки коррозияланган ҳолатда ҳам жараённи секинлаштириб беради. Органик ва олигомер ингибиторлар атомар водород адсорбцияланиш концентрациясини камайтириш билан бирга, металлнинг мўртлигини олдини олади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Таркибида азот, фосфор тутган олигомерлар металлларни коррозиядан сақлашда ингибиторлар сифатида қўлланилганда олинган илмий натижалар асосида:

олигомер бирикмалар ва уларни композициялари «Навоийазот» АЖда амалиётга татбиқ этилди («Навоийазот» АЖнинг 2016 йил 10 июндаги №02/3966-сон маълумотномаси). Бунда фосфор тутган бирикмалар ингибитор сифатида айланма иситиш системаларида пўлатнинг ҳимоя қатламини таъминлаб, коррозиядан сақлаш имконини берган;

ингибиторларни синтез қилиш, турли муҳитларда самарадорлигини аниқлаш устида олиб борилган илмий тадқиқотлардан ЁФ-7-1 рақамли «Маҳаллий хомашё асосида металллар коррозияси ингибиторларининг янги авлоди» (ЎзМУ, 2014-2015 йй.) илмий лойиҳасида олигомер ингибиторлар олишда фойдаланилган (Фан ва технологияларни ривожлантиришни мувофиқлаштириш қўмитасининг 2016 йил 21 октябрдаги ФТК-0313/703-сон маълумотномаси). Илмий тадқиқотлар натижасида металлларни хизмат муддатини узайтирувчи ингибиторлар яратилган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертациянинг асосий натижалари бўйича қуйидаги Республика ва Халқаро илмий-амалий анжуманларда: «Композицион материаллар: структураси, хоссалари ва қўлланилиши», ЎзМУ кимё факультети профессор-ўқитувчиларининг илмий назарий анжумани (Тошкент, 2008-2015 й.й.), «Кимё ва кимё-технологиянинг

9

долзарб муаммолари» (Урганч, 2011), «Полимерлар кимёсининг долзарб муаммолари» (Тошкент, 2011), «Ишлаб чиқариш корхоналарининг долзарб муаммоларини ечишда инновацион технологияларнинг аҳамияти», (Қарши, 2013), «Экологик мувозанатни сақлаш, чиқиндисиз технология ишлаб чиқиш» (Нукус, 2013), «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» (Термиз, 2014), «Ўзбекистонда коллоид кимё ва нанокимёнинг замонавий ҳолати ва истиқболлари» (Тошкент, 2014), «Янги композицион материаллар олиш учун маҳаллий ва иккиламчи хом ашёлардан тайёрланган ингредиентлар» (Тошкент, 2012-2015), «Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривож ва келажаги» (Тошкент, 2016); Халқаро илмий техникавий анжуманлар: «Замонавий техника ва технологиялар, тоғ металлургияси ва уларни ривожланиш йўлида» (Навоий, 2010), «Зелёная химия» (Самарқанд, 2012), «Актуальные проблемы науки и образования в области естественных и сельскохозяйственных наук» (Петропавловск, 2012), 51-th International Scientific conference (МНСК-2013), «Ресурс ва энергия тежамкор, экологик

зарарсиз композицион материаллар» (Тошкент, 2013), «Кимёвий технологияларнинг долзарб муаммолари» (Бухоро, 2015) мавзусидаги маърузалар қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 30 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 15 та мақола, жумладан, 13 таси Республика ва 2 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил қилади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ингибиторлар ёрдамида металллар коррозиясини камайтиришнинг асосий йўллари**» деб номланган биринчи боби адабиётлар шарҳига бағишланган бўлиб, унда металллар коррозиясининг замонавий назарияси ва химоялаш усуллари тавсифлаб кўрсатилган.

Олигомер типдаги ингибиторларнинг қўлланилиши ва ишлаб чиқариш соҳалари, таркибий тузилиши илмий-техник адабиётлар ва патентлардан ўрганилган. Нефть маҳсулотларининг тақсимланиши ва таркибидаги агрессив

10

компонентлар, фракцияларда коррозиядан шикастланиш натижасида қўйиладиган талаблари кўрсатилган. Адабиётлар шарҳи ишнинг мақсади, масаласи ва объектларини танланганлик даражасини асослаб беради.

Диссертациянинг «**Аддуктларнинг олиниши, олигомер ингибиторлар синтези ва тадқиқот усуллари**» деб номланган иккинчи бобида олигомер ингибиторларнинг синтези ва тадқиқот услублари, қўлланилган жиҳозлари ва материаллари ҳақида маълумотлар келтирилган.

Тадқиқот объектлари сифатида азот ва фосфор тутган тузлар металл коррозия ингибиторлари (ИКМ) ҳамда олигомер ингибиторлар (ОИКМ) 1-жадвалда келтирилган.

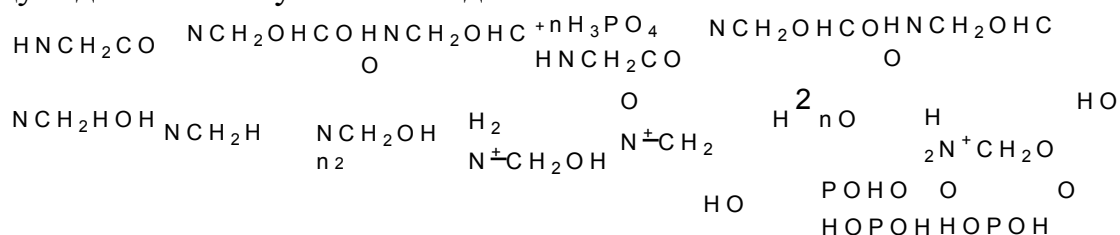
1-жадвал

Органик ва олигомер ингибиторларга тавсиф

№	Ингибитор номи	Молекул яр массаси	Ингибиторлар номланиши
1	ИКМ-1	174	тиомочевина фосфати
2	ИКМ-2	158	мочевина фосфати
3	ИКМ-3	224	меламин фосфати
4	ИКМ-4	213	гексаметилендиамин фосфати
5	ОИКМ-5	2200	диметилол гексаметилендиамин фосфати
6	ОИКМ-6	814	диметилол мочеина
7	ОИКМ-7	1860	диметилол меламин
8	ОИКМ-8	1900	диметилолмочеина фосфати
9	ОИКМ-9	3300	диметилолмеламин фосфати

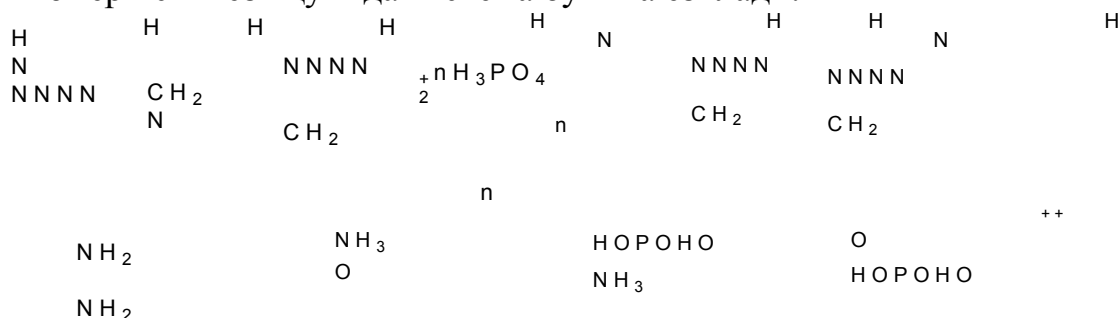
Коррозия жараёнидаги барча тадқиқотлар Пўлат 3 намуналари пластинкаларида олиб борилди. Ингибиторларнинг самарадорлиги кутбланиш қаршилиги усулида Р-5035И асбобида, кутбланиш эгрилари усулида потенциостат ПИ-50.1.1, программатор ПР-8 ҳамда гравиметрик текширувлар массанинг камайиши ҳисобига аниқланган. Тадқиқотлар қуйидаги таркибли 5%Na₂SO₄+3%H₂SO₄ (Ф-1) нейтрал муҳитда (Ф-2) 3%NaCl+5%Na₂CO₃ (Ф-3) фон эритмаларда олиб борилди. Эритмалар «к.т.» маркали реактивлардан дистиллятларда тайёрланди. Электродлар қуйидаги таркибли пўлат: (%): Fe=98,36; C=0,20; Mn=0,50; Si=0,15; P=0,04; S=0,05; Cr=0,30; Ni=0,20; Cu=0,20 намуналаридан тайёрланди.

Диметилолмочеина фосфати эритмаларда нейтрал, кучсиз кислотали ва кучсиз ишқорий муҳитларда одатдаги температураларда чизикли тузилишга эга бўлиб, полимерланиш даражаси 8 дан 13 гача, олигомерлар молекуляр массаси 1400-2400 га тенг. Диметилолмочеина фосфати тузлари синтези қуйидаги схема бўйича ёзилади:



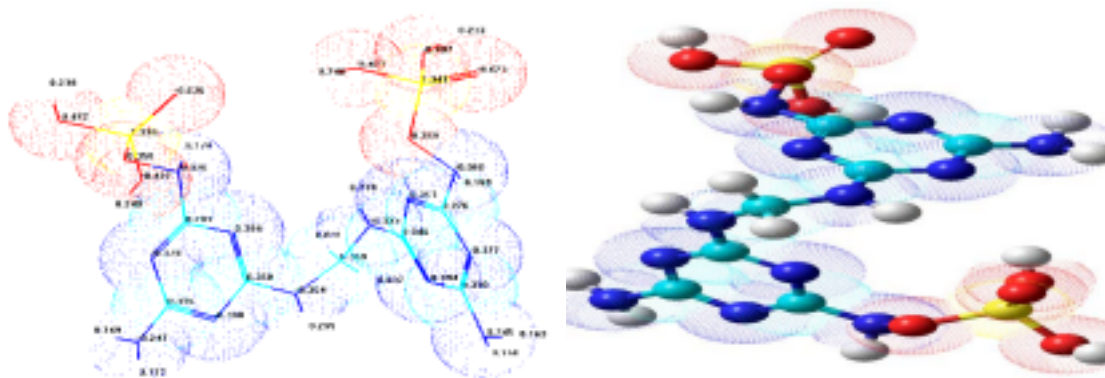
олигомер ингибиторлар синтез қилинган. Меламино-формальдегид олигомери кислота билан тузсимон кўринишидаги диметилолмеламин фосфатни ҳосил қилади, булар сувда яхши эрийди.

Сувда эрувчан ортофосфор кислотаси тутган диметилолмеламин фосфат олигомери синтези қуйидаги схема бўйича ёзилади:



$n=6-11$ да молекуляр массаси 2650-4300 га тенг бўлган олигомерлар ҳисобланади.

Диссертациянинг «Синтез қилинган ингибиторлар самарадорлигини турли усулларда ўрганиш» деб номланган учинчи бобидасинтез қилинган органик ва олигомер бирикмаларни молекуляр-динамик, квант-кимёвий тавсифлари келтирилган. Олинган маълумотлар физикавий кимё нуқтаи назаридан бирикмаларнинг хоссалари ва тузилиши ҳақида мустақил қизиқиш уйғотади. Шу билан молекулаларни геометриясини билиш, иссиқлик ажралиши, иссиқлик эффектлари ва реакция энергия активацияси ҳақида тушунча беради. Ушбу маълумотлардан келиб чиқиб, 1-жадвалда келтирилган бирикмаларнинг структураси электрон зичликлари, зарядларининг жойлашуви квант-кимёвий, яъни ярим эмперик MNDO усулида программалаштирилиб, текширилиб ўрганилди.



1-расм. ОИКМ-9 молекуласидаги электрон зичликларни жойлашуви ва шар-стерженли модели.

Мисол тариқасида ОИКМ-9 молекуласининг структураси, геометрияси ва электрон тузилиши келтирилган. 1-расмдан кўриниб турибдики, электрон зичликларини жойлашуви иккита пиримидин ҳалқаларда келтирилган. Ушбу молекула электронодонор хоссаларни намоён қилиб, электроноакцептор гуруҳлари билан π -комплексларни ҳосил қилади.

Бунда гидроксил гуруҳлардаги кислород атоми манфий зарядларга -0,487; -0,423; -0,427 ва -0,472 эга. Мана шунинг ҳисобига турли металл

катионлари билан алмашиб реакцияга киришиши мумкин. Ушбу молекула кислотали хоссани намоён қилиб, диссоцияланиш натижасида комплекс анионлар билан мусбат ионли металл сиртига боғланиши мумкин (асосан темир атомлари билан). Катта молекулаларнинг ҳисобига металл сиртини бутунлай қоплаши мумкин. Юқоридаги хулосалардан маълум бўлишича, ушбу ингибиторлар кислотали муҳит коррозиясида металл сиртида ингибирлаш хоссаларини асослаб беради.

Диссертациянинг «Пўлат коррозиясида ишлаб чиқарилган ингибиторларни модел системаларда самарадорлигини электрохимий ва гравиметрик усулларда ингибирлаш механизмини ўрганиш тадқиқоти» деб номланган учинчи бобининг иккинчи қисмида металллар коррозиясида ингибирлаш механизми натижалари келтирилган. Адабиётлар шарҳларидан маълумки, тиомочевина ва мочевина кислотали ҳамда нейтрал муҳитларда ингибирлаш самарадорлиги кучсиз. Уларни калий йод билан қўлланилишида ҳимоялаш даражаси кислотали муҳитларда 60%, нейтрал муҳитда 72% га тенг, ҳарорат ортиши билан ушбу бирикмаларнинг ҳимоялаш хусусиятлари кескин ёмонлашган. Асосий эътиборли салбий хусусияти, ушбу ингибиторлар қўлланилганда металлларнинг сифати ёмонлашганлиги кузатилган. Адабиётлар шарҳларидан олинган маълумотларни солиштирган ҳолда (тиомочевина, мочевина, гексаметилендиамин ҳамда меламина) гравиметрик усулда нейтрал муҳитда текширилди ҳамда натижалари 2-жадвалда келтирилди.

2-жадвал

Пўлат 3 намуналарида ингибиторлар самарадорлигининг Φ -2 pH=6,4 муҳитда ҳарорат 25°C да коррозиядан ҳимоялашда таъсир қилиш давомийлиги

Ингибитор	С _{инг} , мг/л	360 соат		720 соат	
		К, г/(м ² сут)	Z, %	К, г/(м ² сут)	Z, %
Фон	20	34,50	-	56,67	-
Тиомочевина		10,75	68,84	18,71	66,98
Мочевина		11,72	66,02	17,63	68,92
ГМДА		10,78	68,75	16,69	70,54
Меламин		10,54	69,44	17,01	69,98

Бошланғич моддалар ингибиторлар сифатида қўлланилиб, 15 ва 30 кунлик текширув натижасида ҳарорат 25°C да нейтрал муҳитларда унчалик юқори бўлмаган ҳимоялаш даражасига эга ҳамда бу натижалар кузатилган адабиётлар маълумотлари билан мос келади. Шу маълумотларни ҳисобга

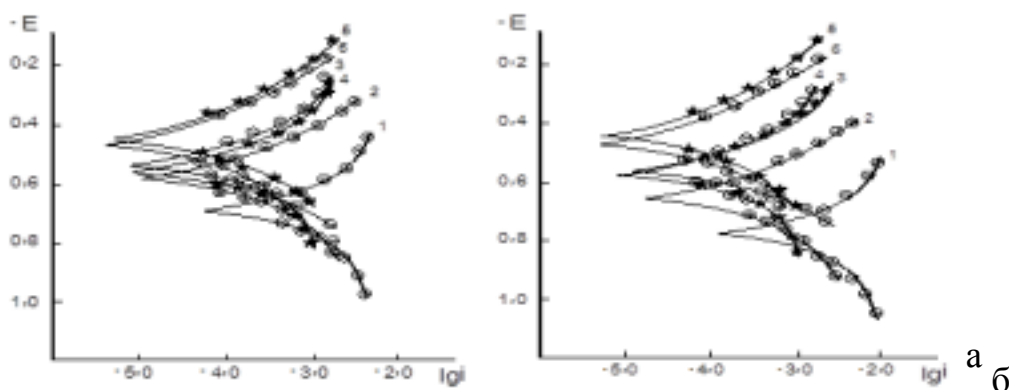
олган ҳолда аддуктлар ва олигомерлар синтез қилинган. Коррозия жараёнида катод ва анод жараёнларидаги потенциаллар доимий бўлмайди, бунда қутбланиш содир бўлиб, потенциаллар бир бирига нисбаттан силжиши кузатилади, анод ва катодда эса коррозия токи камаяди. 2-расмларда (а,б) пўлат электродининг турли ҳароратлардаги электрод жараёнлар кинетикаси, шунингдек, олигомер ингибиторлар иштирокидаги коррозия жараёни натижалари келтирилган. Кўриниб турибдики, коррозиянинг стационар

13

потенциали $E_{ст.}$ нинг қиймати фон эритмадаги нормал кумуш хлоридли электродга нисбатан доимий ва $50^{\circ}C$ ҳароратда $-0,780$ В ни ташкил қилади. Унга ИКМ-4 қўшилганда коррозия потенциали қиймати $-0,620$ В гача ортади ва қутбланиш эгрилари нинг 160 мВ га силжиши кузатилади. ОИКМ-9 ингибиторининг қўшилиши натижасида 260 мВ га мусбат томонга қараб силжишлар кузатилади, бу эса анод реакциясининг секинлашишидан далолат беради. Бундай эффект металл сиртида гексаметилендиамин фосфат, диметилолмочевина ва диметилолмеламин фосфатли олигомерлар билан юпка адсорбцияланган қаватлар ҳосил қилиши ва пўлат сиртини коррозияланишдан сақлаши ҳамда камайитириши мумкин. Коррозия потенциалининг ўзгариши билан бир вақтнинг ўзида коррозия токининг камайиши ҳам кузатилади, бу эса ингибирашнинг аралаш механизмда бораётганлигини кўрсатади.

Стационар потенциалнинг ($E_{ст.}$) ва коррозия токи (i_c), тормозлаш коэффицентининг (γ), химоялаш даражаси (Z) турли ҳароратлардаги ҳисоблаш натижалари асосида 3-жадвалда келтириган. Олигомер ингибиторларни ОИКМ-8 ва ОИКМ-9 ўрганилган концентрацияларида химоялаш даражаси $99,56$ дан $99,64\%$ га тенг $C=20$ мг/л

ҳамда $C=30$ мг/л миқдорларда химоялаш даражаси $99,61$ дан $99,76\%$.



2-расм. Пўлат электродининг қутбланиш эгрилари фон эритмаси Ф-1 (1), 20 ва 30 мг/л олигомер ингибиторлар қўшилгандаги ИКМ-4 (2); ОИКМ 5 (3); ОИКМ-6 (4); ОИКМ-8 (5); ОИКМ-9 (6) ҳарорат $25^{\circ}C$ (а) ва $50^{\circ}C$ (б).

Эътиборга олиш мумкинки, тадқиқотлар давомида ҳароратнинг ортиши коррозия тезлигининг ортишига, бунинг натижасида металлларнинг сирти активлашиб қолади, деган хулосани бермайди. Кўпгина ҳолларда юқори коррозия тезлиги пассив ҳолатларда кузатилади. Коррозия тадқиқотларида пўлат сиртидаги ўзгаришлар ва пассиваторларнинг самарадорлиги коррозия

тезлигининг пассив ҳолатига ўтиши билан боғлиқ. Намуналарнинг сирти ва ҳолати уларнинг электрод потенциаллари ўзгаришига асосланган.

Текширилган бирикмалардан бир мунча ҳимоялаш самараси паст бўлган ингибитор ОИКМ-7 ҳисобланиб, ҳарорат 80°C да (Ф-1) эритмада 87,23 ва 89,47% га тенг, бу ҳам бўлса, 20 ва 30 мг/л концентрацияларда аниқланган. Олигомер ингибитор ОИКМ-7 таркибида фосфор йўқ, лекин ҳарорат ортиши билан ингибirlaш хоссаси, самараси ортиб боради ҳамда металл ва ингибитор

14

орасидаги хемосорбция ҳисобига кучаяди. Олигомер ингибитори ОИКМ-7 ингибирлаш хоссаси уларнинг структура тузилиши билан боғлиқ. 3-жадвал

Ингибиторларнинг турли концентрациялардаги таъсири ҳимоялаш даражаларининг ўзгариши (Т=80°C), Ф-1 фон эритмаларда (рН=5,3)
электрохимёвий натижалари

Ингибиторлар	С _{инг.} , мг/л	-Е _{ст} , В	i_c , мА/см ²	У	Z, %
Ф-1	0	0,820	607,53	—	—
ИКМ-1	20	0,740	75,76	8,02	87,53
ИКМ-2		0,730	61,12	9,94	89,94
ИКМ-3		0,730	63,91	9,51	89,48
ИКМ-4		0,610	26,00	23,36	95,72
ОИКМ-5		0,570	17,38	34,97	97,14
ОИКМ-6		0,580	13,24	45,87	97,82
ОИКМ-7		0,610	77,58	7,82	87,23
ОИКМ-8		0,520	2,67	227,27	99,56
ОИКМ-9		0,490	2,19	277,78	99,64
ИКМ-1	30	0,750	38,21	15,90	93,71
ИКМ-2		0,730	30,62	19,84	94,96
ИКМ-3		0,740	33,60	18,08	94,47
ИКМ-4		0,630	25,33	23,98	95,83
ОИКМ-5		0,560	15,07	40,32	97,52
ОИКМ-6		0,570	10,69	56,82	98,24

ОИКМ-7		0,620	63,94	9,50	89,47
ОИКМ-8		0,530	2,37	256,41	99,61
ОИКМ-9		0,530	1,46	416,67	99,76
NALKO	20	0,530	52,44	7,73	87,06

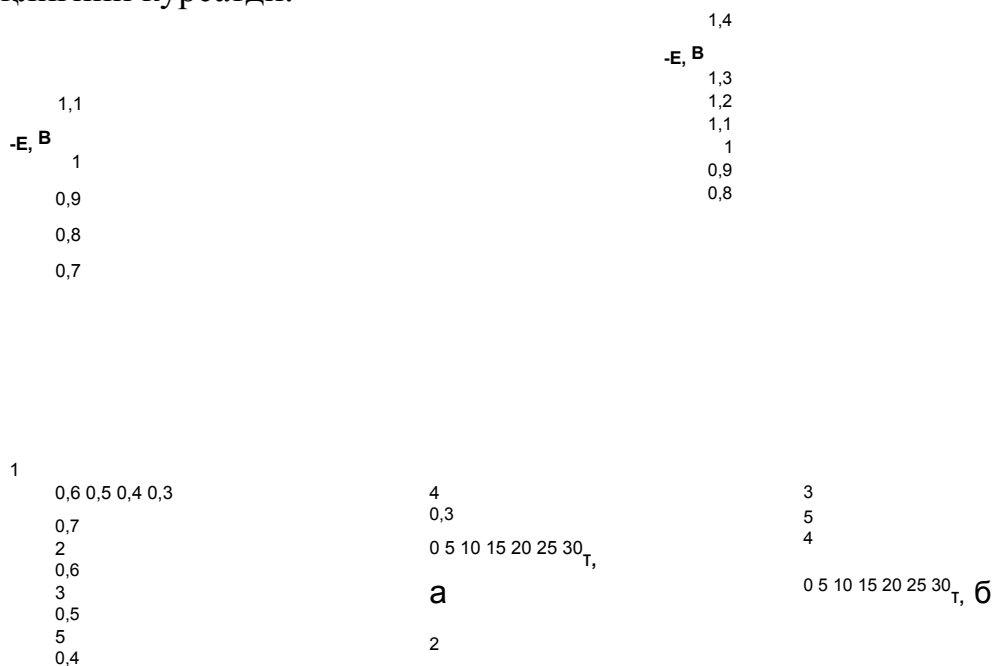
Функционал гуруҳдаги электрон зичликлари реакция марказлари бўлиб, абсорбцион боғланишлар мустаҳкамлигига таъсир қилади. Ҳарорат ортиши билан бирикманинг химоялаш хоссаси ортиб, сақланиб қолиб, бундан ингибитор хемосорбцион механизмда таъсир қилади ва мустаҳкам химояловчи қаватларни ҳосил қилади, деб хулоса қилиш мумкин.

Коррозия жараёнини ўрганишда ушбу тадқиқотлар билан биргаликда хронопотенциометрик усуллар ҳам олиб борилди. Электрод потенциалининг ўзгариши турли фон эритмаларда ҳар хил ионларнинг қўшилиши PO_3^- , CO^- и NH_2^- натижасида вақт ўтиши билан пўлатнинг потенциали бойиб боришини кўрсатди. (расм.3 а, б).

Фон эритмаларда электроднинг потенциаллари ўзгариши вақт оралиғи 5 минутдан 30 минут давомида агрессив муҳитларда текширилди. Тадқиқотлардан 25°C ҳароратда 5 минут давомида ингибиторлар иштирокида

15

ўтказилган синовлар электрод потенциалининг вақтга жуда ҳам кучсиз боғлиқлигини кўрсатди.



3-расм. Пўлат электродининг хронопотенциометрик эгрлари Ф-1 фон эритмалардаги (1) ва ингибиторлар билан: ИКМ-4(2); ОИКМ-5 (3);ОИКМ-8

(4); ОИКМ-9 (5); $T=25^{\circ}\text{C}$ (а) ва 50°C (б): тадқиқот ўтказиш вақти 30 мин.;
 $C=20$ мг/л.

Шундай қилиб, (3-расм. а) ОИКМ-8 ва ОИКМ-9 ингибиторларнинг ингибирлаш хоссалари юқори. ИКМ-4 қўшилганда, пўлат сиртини кучсизроқ фаоллаштиради, ОИКМ-8 ва ОИКМ-9 ингибиторлари энгил пассивлаштиради.

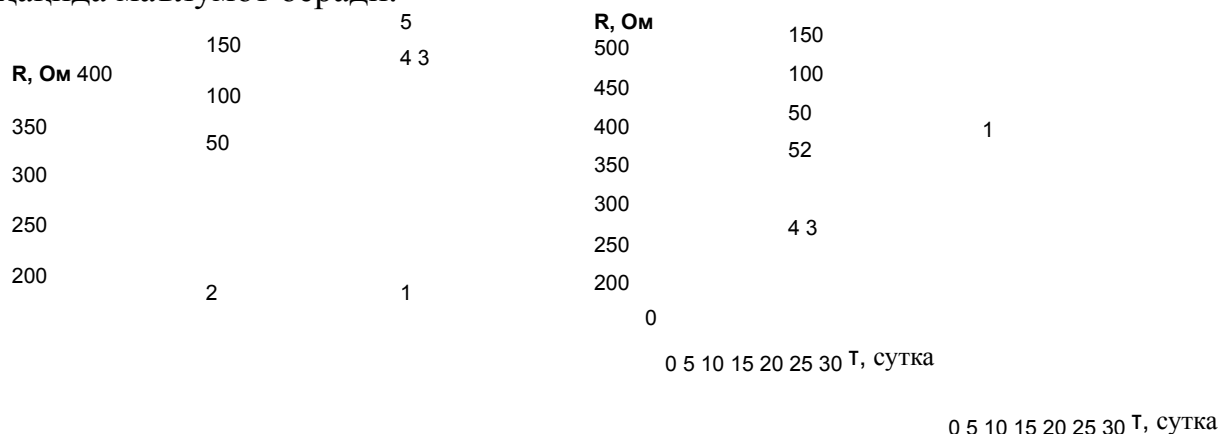
Электродларнинг коррозия потенциали ўрганилаётган эритмаларда 30 минут давомида ўзгармай қолиши кузатилган, хронопотенциометрик тадқиқотлар 0,5 соат давомида ингибиторлар иштирокида ўтказилган синовлар электрод потенциалининг вақтга $E=f(\tau)$ боғлиқлигини кўрсатди. Энг яхши ингибиторлик хоссалар ОИКМ-8 ва ОИКМ-9 таркибли бирикмалар деб топилди. Ҳароратнинг 50°C ўзгаришида агрессив муҳитда ингибиторларнинг қўшилиши натижасида коррозия потенциали бошланғич ҳолатда ўзгармай қолади (3-расм. б). Тадқиқотлар натижасида самарали ингибиторлар ОИКМ-8 ва ОИКМ-9 ҳисобланди ҳамда 30 минут давомида электрод потенциаллари ўзгармаганлиги маълум бўлди. Пўлат коррозиясида олигомер ингибиторларнинг таъсири ва коррозия тезлигининг ўзгариши қутбланиш қаршилиги усулида аниқланди.

Мисол тариқасида 4-расмда кучсиз кислотали муҳитда ($\Phi-1$), пўлат электродининг коррозия тезлигини аниқлашда қутбланиш қаршилиги усулида турли ингибиторларнинг ИКМ-2, ИКМ-3 ва олигомер ингибиторларнинг ОИКМ-8, ОИКМ-9 таъсири ўрганилган.

4-расмдан кўриниб турибдики, пўлат электродининг коррозия тезлигини аниқлашда, фон эритмаларда молекуляр массаси кичик бўлган ингибиторларнинг қўшилиши натижасида қутбланиш қаршилигининг ортиши кузатилади, системага олигомер ингибиторларни қўшганда, янада қаршиликларнинг ортиши кузатилади. Бундай натижалар электрокимёвий

16

жараёнларнинг секинлашишига, у ёки бу ингибиторларнинг самарадорлиги ҳақида маълумот беради.



4-расм. Пўлат электродини фон эритмаларда (1) кутбланиш қаршиликлари 20 мг/л концентрацияда ингибиторлар киритилгандаги натижалари: ИКМ-2 (2); ИКМ-3 (3); ОИКМ-8(4); ОИКМ-9 (5); $T=25^{\circ}\text{C}$; Ф-1 (а) ва Ф-3 (б).

Фон эритмалар Ф-1 ва Ф-3 да (4-расм а, б; 1-эгри) тадқиқот вақтида 25°C ҳароратда кутбланиш қаршилиги 120 ва 302 Ом/см^2 га тенг. Фон эритмаларда олигомер ингибиторлар ОИКМ-8 қўшилиши билан 25°C ҳароратда кутбланиш қаршиликлари $R=367\text{ Ом/см}^2$ ва $R=493\text{ Ом/см}^2$ тенг бўлган.

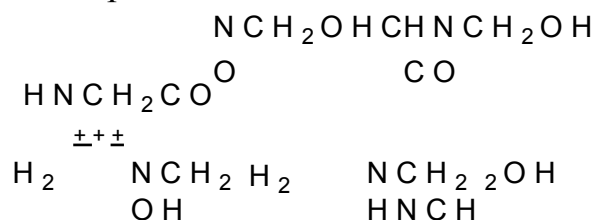
Демак, таъкидлаш мумкинки, пўлат электроди сиртида адсорбцион қаватлар ҳосил бўлиши, яъни таркиби азот- ва фосфор тутган комплекс тузилишли бирикмаларга айланиши ҳамда тегишли ингибиторлар сифатида коррозия жараёнида ўрганилиши натижасида бир мунча юқори самарадорли жиҳатларини олдиндан аниқлаб беради.

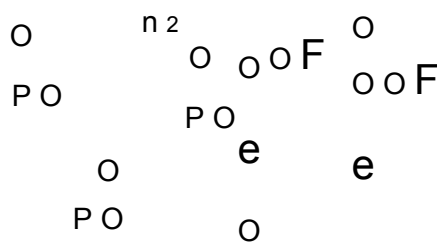
Синергетик эффект айрим органик бирикмаларни маҳсулотларининг ҳосил бўлиши ёки парчаланишини боғлаб тушунтиради, бу эса, уларнинг бири органик катион ва бошқаси анион эканлигини кўрсатади. Ушбу эффектнинг афзаллик томони, молекулада битта ёки иккита функционал гуруҳлар гетероатоми билан боғлиқлиги ҳамда зарядлари белгиси, ўлчами билан фарқ қилади. Бундай ҳолатда битта гуруҳ катион, бошқаси анион сифатида қаралиши мумкин. Мисол тариқасида бундай ингибиторлар сифатида қуйидаги функционал гуруҳлар $-\text{NH}_2$ ва $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$ ва $-\text{H}_2\text{PO}_3$; $-\text{NH}_2$ ва $-\text{COOH}$ келтиришимиз мумкин. Бундай ионларни металлларда адсорбцияланиши уларнинг бир қисми битта (масалан амина-), бошқа қисми (масалан, окси гуруҳлар) ҳисобига кузатилади. Бу эса ингибиторларнинг итарилиш кучлари ҳисобига бирмунча мустаҳкам қаватлар ҳосил қилишига олиб келади. Шундай механизм бўйича ингибитор диметилолмочевина

17

фосфати таъсир қилади, юқори самарадорлиги ичкимолекуляр синергизм билан тушунтирилади.

Диметилолмочевина фосфати металл сиртида анион типигаги ингибиторлар сифатида таъсир қилади. Бундан ташқари, анод жараёнларига таъсир қилиб, ҳимояловчи қаватларни ҳосил қилиб, бунда металл билан қийин эрувчан бирикмаларга айланади ва натижада ҳимоялаш хусусияти ортади. Диметилолмочевина фосфати адсорбцияланиб, темир ионлари билан сиртда экранловчи қатламларни ҳосил қилади:





Коррозия жараёини гравиметрик усулдаги тадқиқоти (4-жадвал) стационар шароитларда 50°C да ИКМ-3 ингибиторидан 20 мг/л концентрацияда қўшилганда коррозия тезлигининг камайиши, кучсиз ишқорий муҳитларда (Ф-3) 15,63 марта ва химоялаш даражаси 93,60% га тенг бўлиши кузатилди. Эритмага ОИКМ-9 қўшилиши билан пўлат коррозияси тезлиги 107,53 мартага камайиши ҳамда химоялаш даражаси 99,07% га тенг бўлади. Тадқиқотлар натижаси шуни кўрсатадики ОИКМ-8 ва ОИКМ-9 самарали ингибиторлар ҳисобланади, коррозия тезлигини агрессив муҳитларда Ф-2 да Пўлат 3 намунасини 98-99% га химоялайди. Ингибиторларни қўллашда, юқори химоялаш даражасига эришишда оптимал концентрация 20 мг/л деб, топилди (4-жадвал). Фосфор тутган органик ва олигомер бирикмаларнинг аҳамияти металл сиртида юпқа қатлам ҳосил қилиши билан тушунтирилади. Ингибиторлар самарадорлиги ҳарорат ва таркибга кучли боғлиқ бўлиб, ОИКМ-7 химоялаш даражаси 50 ва 80°C ҳароратларда 90,06 ва 92,36% га тенг. Металл билан адсорбцион таъсирлашув натижасида, унинг химоялаш хоссалари юқори ҳароратларда янада кучлироқ намоён бўлади ва бунда хемосорбцион механизмда таъсир қилиб бир мунча мустаҳкам қаватлар ҳосил қилади. Молекулалар хемосорбцияланишининг ҳисобига синергизм эффектини ковалент боғланиш билан тушунтириш мумкин. Катион ва анионлар адсорбцияланиши натижасида электростатик кучлар таъсирида уларнинг тортишиши ҳосил қилган қаватларни мустаҳкамлигини ошириб беради.

Турли ингибиторларнинг гравиметрик усулдаги натижалари пўлат 3 намунасининг химоялаш даражалари ($C_{\text{инг}}=20$ мг/л) концентрацияда фон эритма 3% NaCl + 5% Na₂CO₃ (pH=8,6) да ва турли ҳароратларда

Ингибиторлар	Ҳарорат, °C	360 соат			720 соат		
		K, г/(м ² сут)	γ	Z, %	K, г/(м ² сут)	γ	Z, %
Фон	50	131,73	-	-	103,07	-	-
ИКМ-1		8,81	14,95	93,31	3,92	26,32	96,20

ИКМ-2		16,93	7,78	87,15	11,10	9,29	89,23
ИКМ-3		9,55	13,79	92,75	6,60	15,63	93,60
ИКМ-4		6,28	20,96	95,23	4,14	24,88	95,98
ОИКМ-5		4,24	31,06	96,78	3,09	33,33	97,00
ОИКМ-6		3,65	36,10	97,23	1,52	68,03	98,53
ОИКМ-7		13,04	10,10	90,10	10,25	10,06	90,06
ОИКМ-8		5,01	26,32	96,20	2,44	42,19	97,63
ОИКМ-9		1,53	86,21	98,84	0,96	107,53	99,07
NALKO		12,81	9,23	89,16	12,53	9,43	89,40
Фон	80	272,43	-	-	243,72	-	-
ИКМ-1		14,98	18,18	94,50	13,31	18,32	94,54
ИКМ-2		38,11	7,15	86,01	39,92	6,11	83,62
ИКМ-3		29,50	9,23	89,17	44,65	5,46	81,68
ИКМ-4		12,91	21,10	95,26	9,75	25,00	96,00
ОИКМ-5		5,97	45,66	97,81	4,27	57,14	98,25
ОИКМ-6		7,36	37,04	97,30	6,17	39,53	97,47
ОИКМ-7		18,88	14,43	93,07	18,62	13,09	92,36
ОИКМ-8		3,51	77,52	98,71	2,27	107,53	99,07
ОИКМ-9		2,89	94,34	98,94	1,39	175,44	99,43
NALKO		38,93	6,99	85,71	30,27	8,05	87,58

Диссертациянинг «Металл сиртида ингибиторларнинг адсорбцион қобилиятини ўрганиш» деб номланган учинчи бобнинг учинчи қисмида электрохимик коррозия натижасида молекуляр массаси кичик ва олигомерли ингибиторлар қўлланилганда металл сирти билан таъсирлашиши ҳисобига адсорбirlанган қаватлар сирти манфий, ички қисми мусбат зарядланиши хусусида маълумотлар берилган. Адсорбirlанган бирикмалар сирт бирлигига суяқ фазадаги ҳарорат, муҳит ҳамда концентрацияга боғлиқлиги аниқланган. Шундан келиб чиқиб, адсорбirlанган органик ва ноорганик ингибиторлар қўлланилганда, адабиёт маълумотлари билан тўлиқ мос келиб, улар биринчи бўлиб анод жараёнларидаги реакцияларга таъсир қилади. Бу маълумотлар электрохимик жараёнларда тўла қопланиш даражаларини ҳисоблашда қўлланилади. Олигомерли ингибиторлар

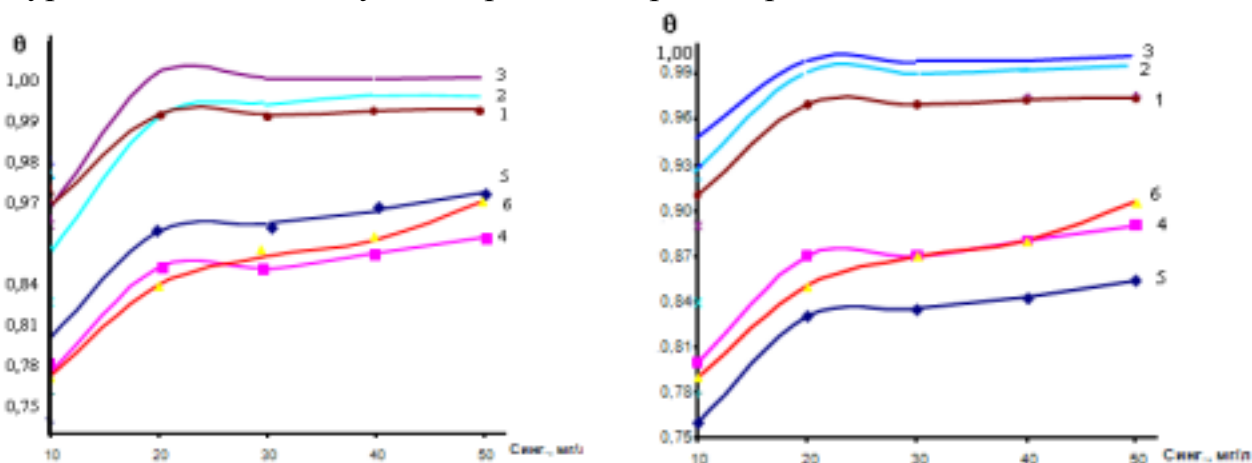
қўлланилишида концентрацияга самарали боғлиқ бўлиб, эритмада пўлатнинг юза соҳасида юқори даражадаги қопланиш, адсорбциянинг таъсири,

19

тушунарли тарзда адсорбция изотермасида моно қаватларнинг ҳосил бўлиши билан келтирилган.

5-расмлардан (а, б) кўриниб турибдики, ингибиторлар 20 мг/л концентрацияларда қўлланилганда, тўла қопланиш даражаси турли фон эритмаларда θ нинг қиймати бир мунча ортиб борган, кейин олинган натижалардан эса концентрация ортиши тўла қопланиш даражасига таъсир қилмаган.

Изотерма кўриниши бўйича адсорбцияни қандай бўлиши, ингибиторларни адсорбцияланиш характеристикалари ҳақида фикрлаш мумкин. Чизмаларнинг текисланиши бўйича $\theta = f(C_{\text{инг}})$ тегишли функционал гуруҳлар ҳисобига биринчи концентрацион соҳада бошқа қўшимчалар киритилганда, олигомер ингибиторлар адсорбцияси изотерма кўринишда ёзилади, бу эса бир хил адсорбат сиртга мос келади.



а б

5-расм. Пўлат сиртидаги ўзгаришларни турли ингибиторлар концентрацияси ва тўла қопланиш даражасига боғлиқлиги: ОИКМ-6 (1); ОИКМ-8 (2); ОИКМ-9 (3); ИКМ-2 (4); ИКМ-1 (5); ИКМ-3 (6) муҳит рН=6,4 (а) ва рН=8,6 (б); $T=80^{\circ}\text{C}$.

Олинган маълумотлардан металл сиртининг ингибитор билан тўла қопланиш даражаси, адсорбция мувозанат константаси аниқланган, қайсики, адсорбирланган бирикмалар хоссалари таснифи маълумотлар олишга ёрдам беради. 5-жадвалдан кўриниб турибдики, ОИКМ-7 ингибитори киритилганда сиртни тўла қопланиш даражаси 0,90 дан 0,92 га ортиб боради; адсорбция мувозанат константаси 0,45 дан 0,58 га ўзгариб борган. Амино гуруҳ тутган бирикмалар адсорбцияси натижасида итарилиш кучлари ҳисобига мувозанат константасининг камайишини кўришимиз мумкин, бу натижалар азот ва фосфор тутган бирикмаларга қараганда яққол кўзга ташланади. Бундан кутиш

мумкинки, электронодонор молекулаларнинг кичик ионланиш потенциали, қарама-қарши зарядлари, азот атомининг маркази ва бир мунча мусбат зарядли водород атомининг протонланган ҳолати металл сирти билан, координацион ёки водород боғлари ҳисобига энг яхши ингибитор ҳисобланади.

20

5-жадвал

Турли ингибиторларнинг ($C_{\text{инг.}}=20$ мг/л) Ф-3 фон эритмаларда тўла қопланиш даражаси ва адсорбцион мувозанат константаси натижалари

Ингибитор	Ҳарорат, °C	K	Θ	B
ИКМ-1	50	3,92	0,96	1,20
ИКМ-2		11,10	0,89	0,40
ИКМ-3		6,60	0,94	0,78
ИКМ-4		4,14	0,96	1,20
ОИКМ-5		3,09	0,97	1,62
ОИКМ-6		1,52	0,99	4,95
ОИКМ-7		10,25	0,90	0,45
ОИКМ-8		2,44	0,98	2,45
ОИКМ-9		0,96	0,99	4,95
ИКМ-1	80	13,31	0,95	0,95
ИКМ-2		39,92	0,84	0,26
ИКМ-3		44,65	0,82	0,23
ИКМ-4		9,75	0,96	1,20
ОИКМ-5		4,27	0,98	2,45
ОИКМ-6		6,17	0,97	1,62
ОИКМ-7		18,62	0,92	0,58
ОИКМ-8		2,27	0,99	4,95
ОИКМ-9		1,39	0,99	4,95

Гравиметрик тадқиқотлардан, (жадвал 4), пўлат электродинингкоррозия тезлиги (K) азот, фосфор тутган ингибиторлар 20 мг/л концентрацияларда

киритилганда бир мунча паст натижаларга эга бўлганлигини кўришимиз мумкин. Фосфор тутган олигомер ингибиторларнинг сиртни тўла қопланиш даражаси, мономолекуляр қаватлар ҳосил бўлиши бир мунча юқори, бу натижалар адсорбция мувозанат константасига мос келади (В), бу эса ингибиторларнинг структурасига қараб бошқа олинган концентрацияларда 3-5 мартага қийматларни ортишига олиб келади. Олигомерларни юқори ҳимоялаш хоссаси сиртда қийин эрувчан бирикмалар ҳосил қилиши, яъни эътиборли босқичи металл сиртида катта ҳажмли олигомер молекулаларнинг адсорбцияланишидир. Бу натижалар олинган ингибиторларларнинг яна бир бор юқорида кўрсатилган ҳимоялаш механизмда боришига далил ҳисобланади.

Эътибор бериш керак, ўтказилган тадқиқотлар танланган соҳаларда барча ихтиёрий параметрларда ўрганилганда олигомер ингибитор ОИКМ-8 нинг ҳимоялаш хоссаси бир мунча юқори. Энергия активацияси электродларнинг сирти экранловчи даражаларига боғлиқ бўлиб, бу эса ингибиторлар ҳимоялаш таъсир механизми ва коррозия жараёнини кинетикаси ҳақида аниқ маълумот беради. Олинган натижалар шуни кўрсатдики, бу бирикмаларнинг адсорбцияси реакция тезлик константасини

21

ва у орқали сирт зарядларини ўзгартиради. Фосфор тутган олигомер бирикмалар сиртнинг тўла қопланиш даражаси фарқлари кинетик характеристика маълумотларидан тўғри ўлчашлар орқали ҳисобланган ва бу адсорбция жараёни билан боғлиқ. Бундан ташқари, киритилаётган олигомерларнинг тормозлаш коэффиценти ўзгаришига нафақат ҳарорат ва концентрация, балки ингибиторларнинг таркибига ҳам боғлиқ.

Диссертациянинг «**Турли муҳитларда коррозия ингибиторларининг адсорбцион қават структураси**» деб номланган тўртинчи бобида, тиомочевина ва мочевина фосфатлари асосидаги тузларни олигомер бирикмалар билан солиштирилган тадқиқот натижалари келтирилган, ингибирлаш хоссалари, ҳимоялаш эффективлиги металл сиртида адсорбцион қаватларни ҳосил бўлиши билан кўрсатилган. Кам углеродли пўлат намуналарини ИКМ-1 ва ИКМ-2 ингибиторлар билан сувли системаларда ҳимоялаш қаватларни ҳосил қилиб, улар металл катионлари билан комплексларга айланади. Ингибиторлар самарадорлигига таъсир қилувчи муҳим омиллардан бири - бу улардаги молекулаларнинг тармоқланган конфигурациясини металл сирти билан ингибирланган майдон қисмини аниқлаб беришидир.

Металлларни коррозиядан ингибиторлар билан ҳимоялаш, асосан, кимёвий адсорбция, бирикмаларнинг адсорбирланганлиги, зарядларининг ўзгариши ва бир фазадан бошқасига ўтиши билан боғлаб тушунтирилган.

Шунинг учун асосан ингибиторларнинг молекуляр структураси аҳамиятга эгадир. ИҚ – спектроскопик усулида азот, фосфор ва олтингугурт тутган молекуляр массаси кичик ва олигомер ингибиторлар ўрганилган.

Углеводород молекулалари гидрофоб хоссаларни намоён қилиб, агрессив

муҳит томон йўналтирилиб, металл сиртидан коррозия актив заррачаларни итариб чиқаради ҳамда қўшимча экранлаштириб химояни кучайтиради. Фосфатларнинг таъсирини сиртда юпқа фосфат қаватлар ҳосил қилиши ва металл ионларини химоя қилиши билан тушунтирилади. Олигомер фосфатлар эримайдиган комплексларни ҳосил қилиши билан бирмунча самарадор ҳисобланади. Сувга органик ва олигомер бирикмаларнинг қўшилиши металлларни коррозиядан сақлаб, ортиқча туз ҳосил қилишнинг олдини олади. Ингибирлаш хусусияти айрим металлларда функционал гуруҳлар $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, CN , $\text{N}=\text{O}$ тутган бирикмаларда кучлироқ эканлиги тахмин қилинади. Ингибитор ИКМ-1 тиомочевинафосфати адсорбциясида амина гуруҳдаги азотнинг бўлинмаган электрони ҳисобига бўлиши мумкин. Ингибирлаш жараёнида тиокарбамид молекуласидаги тикланмаган молекулалар иштирок этади, яъни олтингугурт ва темир атомлари орасида боғланиш ҳисобига адсорбцияланиш юзага келади.

Шундай қилиб, ушбу коррозия ингибиторларининг самарадорлиги икки адсорбцион-актив марказларнинг ва адсорбция маҳсулотларининг ажралиши билан боғлиқ. ИҚ спектрлар натижалари шуни кўрсатмоқдаки, структура бирикмалардаги алкил радикал узунлиги унинг ингибирлаш хусусиятларини оширишга самарали таъсир қилаётганини кўрсатиб турибди ва суюқ фазада

22

химоя қатламларни ҳосил бўлиши адсорбция ҳисобига бирикмаларнинг эрувчанлигини камайитириши асосий аҳамият касб этади.

Айланма сув системаларида коррозиядан химоялашда олигомер ингибиторларни қўллаш мумкин, улар турли кристалл пленкаларни ҳосил қилиб, ярасимон коррозиядан сақлайди. Бунда рН қийматини 6,5-7 оралиғида ёки ундан пастроқда ушлаб туриш лозим. Айланма сув системаларида тузларнинг миқдори ортиб кетиши фақат агрессив анионлар эмас ClO^- , SO_4^{2-} , балки калций, магний ионлари бўлганда ҳам агрессив муҳитларда металл сиртида химоя қаватларини ҳосил қилишини олинган маълумотлар исботлайди.

Икки компонентли ингибиторлар ОИКМ-7+ KH_2PO_4 юқори самарадорлигини $-\text{NH}_2$ ва $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ ва $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{NH}_2$ ва $-\text{COOH}$ гуруҳлар бўлган бирикмаларда синергизм эффекти билан тушунтириш мумкин. Икки компонентли ингибиторларнинг юқори самарадорлиги металлларни турли муҳитлардаги эриши солиштирилган натижалар келтирилган. Шунинг учун олигомер бирикмалар диметилолмеламинни KH_2PO_4 билан аралашмасини туз ҳосил қилувчи ингибитор сифатида қўллашимиз мумкин. Коррозиядан қарши химояладиган икки компонентли ингибиторлар кам эрувчан бирикмаларни ҳосил қилиши, қайсики, коррозия қолдиғи таркибидаги коррозия фаол реагентларни кам ўтказувчанлик хоссалари билан қаватларни қалинлаштиришга олиб келади. Кейинги жараёнда адсорбция кузатилади, фосфат қаватларни ўсиб кетишининг олдини олиб, улар бир мунча ингибичкалашиб, ғоваклашиб қолади ва химоялаш хоссалари ортиб боради.

Пўлат 3 намуналарига ОИКМ-7+КН₂РО₄ ингибиторларининг самарадорлигини(Ф-1) фон эритмаларда рН=5,3; 25°С ҳароратда таъсир қилиш даврининг давомийлиги

С _{инг} , мг/л	360 соат		720 соат	
	К, г/(м ² сут)	Z, %	К, г/(м ² сут)	Z, %
0	216,09	-	172,64	-
10	10,61	94,18	10,58	93,26
20	5,97	97,81	4,29	98,27
30	2,84	98,64	1,38	99,54
40	5,21	98,29	3,07	99,15
50	3,52	98,71	2,29	99,06

6-жадвалдан кўриниб турибдики, диметилолмеламин КН₂РО₄ билан кучсиз кислотали муҳитда ҳимоялаш даражаси 93,26 дан 99,54% гача тенг бўлган. Концентрация ортиши билан ингибитор бир мунча самарали бўлиб қолган. Бундай ҳолатда ингибитор молекулалари адсорбирланади, бунинг натижасида металл сиртидаги молекулалар орасидаги итарилиш кучлари камайиши ҳисобига бир мунча зичроқ қаватлар ҳосил бўлишига олиб келади.

Шундай қилиб, металл сиртининг икки компонентли ингибиторлар билан ҳимоялашда сувли эритмада ҳимоя қаватлар юзага келиб, улар темир

23

билан комплексли бирикмалар ҳосил қилади. Икки компонентли ингибиторлар 6 жадвалдан кўриниб турибдики, ОИКМ-7+КН₂РО₄ 25°С ҳароратда Пўлат 3 намунаси учун самарали ва ҳимоялаш даражаси 99,54% га тенг.

Ингибитор ОИКМ-7 таъсирининг самарадорлиги ҳароратга кучли боғлиқ. Ҳароратни 50 ва 80°С юқорига оширилиши ва КН₂РО₄ билан икки компонентли ингибитор сифатида қўлланилишида ҳимоялаш хоссаси ортиб боради.

Бир мунча самарали аралашмалар ўрганилган бўлиб, ўтказилган тадқиқотлардан ингибиторларнинг биргаликда таъсир қилиши аниқланган. Иккинчи компонент КН₂РО₄ ингибитори эримайдиган бирикмалар ҳосил қилади, бу бирикмалар кучсиз кислотали ва нейтрал муҳитда бардошли ҳисобланади ва текширувларнинг давомийлиги даврида бир мунча ҳимоялаш самарадорлиги ортади. Иккинчи компонент КН₂РО₄ нинг бошқа ингибиторлардан авзаллик томони, унинг паст концентрацияларда ва турли

агрессив муҳитларда ҳимоялаш хоссалари ўзгармас сақланиб қолишида. Олигомер бирикмалар K_2HPO_4 билан икки компонентли ингибиторлар сифатида текширилган ва нейтрал, кучсиз кислотали, ишқорий муҳитларда самарадорлиги аниқланган.

Диссертациянинг «**Ингибиторлар самарадорлигини ишлаб чиқариш шароитда тадқиқ қилиш**» деб номланган бешинчи бобида Бекобод металлургия комбинати, АЖ «Навоийазот», ООО «Электр ускуна созлаш» корхоналаридан синов далолатномалари олинганлиги ҳамда «Сувоқова» ИЧШК ва «Фарғона НПЗ» да ишлаб чиқаришга жорий қилинганлиги келтирилган. Олинган натижалар совитиш системалари, айланма сувларда турли металллар (пўлат 3, мис, алюминий ва латун) коррозиясида бирикмаларни ингибитор сифатида қўллаш кўрсатиб ўтилган.

Айланаётган маҳсулотда коррозион-фаол моддаларнинг мавжудлиги ички коррозиядан ҳимояланиш муҳим муаммо эканини кўрсатади. Ташилаётган маҳсулотни ингибиторлар билан коррозияга қарши ишлов бериш турли мақсадда ишлатиладиган пўлат метали қувурларни ички коррозиядан ҳимоялашда муҳим восита ҳисобланади. Диссертация ишида фосфор кислотаси ва олигомерлар асосида азот ва фосфор тутган ингибиторлар ҳамда баъзи фосфор тутган аддуктларнинг ҳимоя таъсир механизми текширилган натижалар келтирилган.

Фосфор тутган олигомерлар металлларни коррозия ингибиторлари сифатида турли агрессив муҳитларда самарали ҳимояни таъминлайди. Кузатишлар натижаси фосфор ва азот тутган аддуктлар ва олигомер тузлар киритилмаган ҳолатларда пўлатни маълум қисмлари емирилганини кўрсатди. Эритмага намуна туширилгандан сўнг, 20-24 соат ўтиб унда коррозиянинг айрим доғ марказлари юзага келди. Синов вақтида доғлар катталашиб, коррозия маҳсулоти билан қопланди. Олигомер ингибиторлар иштирокида пўлат намуна юзасида зич муҳофаза қавати ҳосил бўлгани қайд қилинди.

Ишлаб чиқарилган ингибиторларнинг пўлат 3 намуналарида нейтрал системаларда ҳарорат 80°C даги ҳимоялаш даражаларининг ўзгариши

Ингибитор	$C_{\text{инг}}$, мг/л	K , (г/м ² *сут)	γ	Z , %
Ф-2 (рН=6,4)	-	0,5500	-	-
ИКМ-1	10	0,0757	7,26	86,23
ИКМ-2		0,0851	6,46	84,52
ИКМ-3		0,0692	7,94	87,41
ИКМ-4		0,1310	4,20	76,18

ОИКМ-5		0,1125	4,89	79,54
ОИКМ-6		0,1037	5,31	81,15
ОИКМ-7		0,0877	6,27	84,06
ОИКМ-8		0,0275	20,00	95,00
ОИКМ-9		0,0254	21,65	95,38
ИКМ-1	20	0,0326	16,86	94,07
ИКМ-2		0,0327	16,81	94,05
ИКМ-3		0,0327	16,81	94,05
ИКМ-4		0,0337	16,31	93,87
ОИКМ-5		0,0524	10,50	90,48
ОИКМ-6		0,0541	10,16	90,16
ОИКМ-7		0,0686	8,02	87,53
ОИКМ-8		0,0273	20,12	95,03
ОИКМ-9		0,0249	22,08	95,47

Текширилаётган ингибитор ИКМ-1 20 мг/л концентрацияда киритилганда, ўн беш кунлик натижаси шуни кўрсатдики, нейтрал муҳитда юқори ҳимоялаш даражаси 94,07% га, ИКМ-3 ингибиторининг ҳимоялаш даражаси юқори бўлиб 94,05% га тенг (7-жадвал). Гравиметрик тадқиқотлар маҳаллий шароитда ОИКМ-7 эритмасини қўшиш давомида пўлат коррозияланиш тезлигининг фонга нисбатан 6-8 марта камайтириб, ҳимояланиш даражаси 84,06% дан 87,53% гача ўзгарганини кўрсатди. Айланма сувларнинг кимёвий таркибига боғлиқ қатламни энг мақбул ингибитор таркибини ҳамда лаборатория шароитида қаттиқ туз ҳосил қилиш жараёнини моделлаштириб реагентларнинг хусусиятининг самарадорлиги тадқиқ қилинди.

Ўтказилган тадқиқотлар натижаси асосида комплекс ҳосил қилувчи реагентлар ва олигомер композицияларининг ишлатилиши мақсадга мувофиқлиги асосланди. Амалий жиҳатдан олинган натижалар аниқ ишлаб чиқариш шароитида айланма сувларни комплекс ҳимоя қилиш учун қатлам ҳосил қилувчи ингибитор композицияларини ишлаб чиқишда фойдаланилади.

«Niton XL 3t 900» маркали ускунасида рентгенфлуоресцент спектрометрия усулида олиниб, 8-жадвалда келтирилган анализ натижалари турли металлларнинг кимёвий таркиби талабга жавоб беради. 8-жадвал Турли металл таркибининг коррозиядан олдинги ва кейинги ҳолати ингибитор ОИКМ-8 қўшилгандаги рентгенофлуорисцент спектрометр ёрдамида олинган натижалари келтирилган

Элемент таркиби, масс. %									
	C	Si	Mn	P	Zn	Ni	Cu	Fe	Al
Пўлат 3	0,20	0,15	0,50	0,04	-	0,20	0,20	98,60	-
Пўлат 3+ОИКМ-8	0,75	0,15	0,47	0,45	-	0,20	0,21	97,62	-
Алюминий	-	6,8	0,12	-	0,04	0,01	2,30	0,28	90,14
Алюминий+ОИКМ-8	0,73	6,06	0,04	0,58	0,19	0,012	2,23	1,07	88,92
Мис	-	-	0,02	-	-	0,03	99,51	0,08	-
Мис + ОИКМ-8	0,28	-	0,02	0,18	-	0,03	99,24	0,06	-
Латун	-	0,78	-	-	37,01	-	61,62	-	-
Латун+ОИКМ-8	-	0,52	-	17,54	25,22	-	55,69	0,06	-

Тадқиқотлар натижалари ОИКМ-8 олигомер ингибитори иштирокида устки қатлам адсорбцияси ҳисобига ўрганилаётган металл таркиби ўзгаришини кўрсатди. Металл таркиби фосфор билан тўйинади ёки мис, алюминий ва латун ҳолатида янгидан юзага келади. Ингибитор адсорбцияси натижасида коррозияланиш тезлиги кескин 30-40 мартага камаяди.

Шундай қилиб, фосфор тутган олигомер ингибиторлар, кучсиз кислотали ва нейтрал муҳитларда пўлат коррозияси жараёнининг секинлаштириб, самарадорлиги юқори эканини кўрсатди. Бу олигомерларнинг фарқли хусусияти оптимал концентрациянинг пастлиги, арзонлиги, универсал ва захарсизлиги ҳисобланади. Фосфат бирикмалари айланма иситиш системаларида пўлатнинг ҳимоя катламини ва коррозиядан ҳимоялаш учун зарур бўлган ишқорий муҳитни сақлайди.

Ингибиторлар хусусиятлари ООО «Электр ускуна созлаш» корхонасида текширилди. Тадқиқотлар ўтказилиб, олинган натижалар гравиметрик усулда таққосланди, ОИКМ-6 ва ОИКМ-7 ингибиторлари стационар шароитда қўшилганда пўлатни коррозияга учраш тезлиги камайиб, химоялаш даражаси 88,2 ва 80,84% га тўғри келди. 30 мг/л концентрациядаги ОИКМ-8 ва ОИКМ 9 олигомер ингибиторларнинг ўн беш кунлик тадқиқотлари 92,66 ва 98,61%

га тўғри келадиган юқори ҳимоя хусусиятини намоён қилди.

26

9-жадвал

Ишлаб чиқарилган ингибиторларнинг Пўлат 3 намунасида ҳарорат 25°C
даги ҳимоялаш даражалари

Ингибитор	С _{инг} , мг/л	K, (г/м ² *сут)	γ	Z, %
Фон (Ф-2)	-	1,43	-	-
ОИКМ-6	30	0,16	11,8	88,2
ОИКМ-7		0,27	19,16	80,84
ОИКМ-8		0,10	7,34	92,66
ОИКМ-9		0,02	1,39	98,61

Келтирилган тадқиқот натижалари асосида шуни айтиш мумкинки, нисбатан самарадорли ингибитор ОИКМ-9 сувдаги коррозия агрессивлигини камайтиради ва металлни коррозия емирилишдан ҳимоя қилади. Ушбу ингибиторлар учун мақбул концентрация 30 мг/л деб топилди.

Лаборатория тадқиқотлари «Фарғона НПЗ» ва «Сувоқова» ИЧШК да айланма сув системаларида текширилди ҳамда фосфор тутган олигомер ингибиторлар ишлаб чиқаришга жорий қилинди.

ХУЛОСАЛАР

«Таркибида N, P, S тутган бирикмалар асосидаги олигомер коррозия ингибиторларининг синтези ва физик-кимёвий хоссалари» мавзусидаги докторлик диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Азот-, фосфор тутган аддуктлар, тиомочевина, мочевино, меламин ва гексаметилендиамин асосида ва олигомер типидagi ингибиторлар азот тутган органик бирикмалар ҳамда фосфор кислотаси асосида синтез қилинган. Бирикмаларнинг молекуляр-динамик ва квант-кимёвий хусусиятлари аниқланиб, олигомер бирикмаларнинг ингибирлаш механизмининг умумий қонуниятлари ўрнатилиши ўзига хос юқори самарадорли ингибиторларнинг йўналтирилган синтезига кенг имкониятлар очиб берди.

2. Диметилломочевина фосфати (ОИКМ-8) олигомер бирикмалар турли функционал гуруҳлар мавжудлиги ҳисобига ички молекуляр синергизм эффекти кузатилган ҳамда бундай ингибиторларнинг металл сиртида зич

қаватлар ҳосил қилиши ва ингибирлаш самарасининг ортишига олиб келиши кўрсатилган.

3. Кинетик ва термодинамик тадқиқотлар, куйимолекуляр турдаги ва олигомер ингибиторлар адсорбцион хусусияти билан фарқланиб, куйимолекуляр ингибиторлар адсорбцион константаси қийматидан тўрт маротаба кўплигини, олигомер ингибиторларнинг адсорбцион мувозанат константаси ва электрод юзасининг тўлиши даражасининг юқори қийматини тасдиқлайди.

4. Калий дигидрофосфат асосидаги икки компонентли ингибиторлар систематик тарзда таҳлил қилинди ва иккинчи компонентнинг қўшилиши

27

ингибирлаш таъсирининг ортишига, бу эса икки компонентли ингибиторларни ҳимоялаш механизми фосфор тутган бирикмаларни металл сиртида юпқа қатламлар ҳосил қилиши билан тушунтирилган ва улар ярасимон коррозиядан сақлашни таъминлаб бериши кўрсатилган.

5. Диметилолмеламин ингибиторини самараси агрессив муҳитда ҳарорат кўтарилиши билан ортиши, кейин маълум ҳароратга етганда унинг самарадорлиги ўзгармаслиги аниқланган, бу эса ингибиторлар хемосорбцион механизмда таъсир қилиб, ҳосил бўлган қаватлар мустаҳкамлигини ошириб беришга хизмат қилади.

6. Диметилолмочевина ва диметилолмеламин фосфатлари пўлат сиртида турли рН муҳитда бошланғич модданинг таркиби ва структурасидан буткул фарқ қиладиган ҳимоя қаватлар ҳосил қилиши ҳамда диметилолмочевина ва диметилолмеламин фосфатлари анион ингибитори сифатида таъсир қилиб, анод жараёнларини секинлаштириши аниқланди.

7. Юқори самарадорли олигомер бирикмалар ОИКМ-8, ОИКМ-9 вауларнинг композициялари Бекобод металлургия комбинатида, АЖ «Навоийазот», ООО «Электр ускуна созлаш» ва «Сувокова» ИЧШК ҳамда «Фарғона НПЗ» да синовдан ўтказилиб ишлаб чиқаришга жорий этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ 14.07.2016.К.01.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

ЭШМАМАТОВА НОДИРА БАХРОМОВНА

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ N, P, S СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

**02.00.04 - Физическая химия
(химические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Ташкент–2016

29

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером 30.09.2014/B2014.5.K63

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу www.ik-kimyo.nuu.uz. и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziynet.uz.

Научный консультант: Акбаров Хамдам Икрамович доктор химических наук, профессор

Официальные Шарипов Хасан Турабович
оппоненты: доктор химических наук, профессор

Гуро Виталий Павлович
доктор химических наук

Сидиков Абдужалол Сидикович
доктор химических наук
Самаркандский государственный
университет

**Ведущая
организация:**

Защита диссертации состоится «___» 2016 г. в часов на заседании Научного совета 14.07.2016.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871) 227-12-24; факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №___, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (100174, Ташкент, ВУЗ городок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (99871) 246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2016 года.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2016 года).

А. С. Рафиков
Председатель научного совета по
присуждению учёной степени доктора наук,
д.х.н., профессор

Д.А.Гафурова
Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н.

Х.Т.Шарипов
Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению учёной степени доктора наук,
д.х.н., профессор

30

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире ежегодно 10% металлов разрушается в результате коррозии, возникающей при химическом или электрохимическом взаимодействии с окружающей средой, что приводит к финансовым потерям, исчисляющимися миллиардами сумов¹. Основным материалом для современной техники и технологий – сплавы на основе железа больше всего подвергаются коррозионному воздействию под влиянием кислорода воздуха, влаги, оксидов серы, азота и других химически активных веществ.

За годы независимости в Республике уделяется большое внимание развитию научных исследований в области химической промышленности,

производства новых видов продукции и их реализации и при этом достигнуты определенные результаты по удовлетворению местного рынка в импортозамещающих химических реагентах. В связи с этим при защите водных систем, в сетях водоснабжения, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности и любых энергетических установках применяются ингибиторы на основе органических и олигомерных соединений, они значительно удлиняют срок службы металлов.

Проведение целевых исследований по повышению качества металлов и эффективному их использованию является важным в мире, при этом, особое внимание уделяется следующим задачам: в том числе, применению водорастворимых, олигомерных и полимерных ингибиторов для борьбы с солеотложением, определению оптимальных условий при ингибировании коррозии металлов, синтез водорастворимых органических и олигомерных ингибиторов на основе азот и фосфорсодержащих соединений эффективно защищающие черные и цветные металлы от коррозии в различных средах, изучению механизмов ингибирования, установлению физико-химических закономерностей. Влияние на поверхность металла, проявление защитных свойств в результате адсорбционного взаимодействия при различных температурах и изучение механизмов их действия является в настоящее время актуальной задачей.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных постановлений Президента Республики Узбекистан ПП-1442 от 15 декабря 2010 г. «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах», а также Постановлений Кабинета министров Республики Узбекистан от 9 сентября 1992 г «Об охране природы», от 27 мая 2013 г. «О программе действий по охране окружающей среды Республики Узбекистан на 2013-2017 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование

¹Подопригора А.А. Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации // Вестник Югорского государственного университета. -2011. -Вып. 4 (23). - С.105-112.

выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации. ²Научные исследования, направленные по разработке ингибиторов коррозии металлов осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, Institute for Technical and Macromolecular Chemistry (Германия), University of California, Max-Planck Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry, University of Edinburgh (США), Technical University of Cluj-Napoca (Румыния), Московский

государственный институт стали и сплавов, Московская Академия тонкой химической технологии (Россия), Институт общей и неорганической химии (Узбекистан).

В результате проведенных в мире исследований по определению ингибирующей способности органических соединений получен ряд научных результатов, в том числе: определены особенности изменений эффективной энергии активации (Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Германия; University of Edinburgh, США); определен механизм растворения, пассивация металлов и сплавов в растворах с добавками ингибиторов органического и неорганического типов (Technical University of Cluj-Napoca, Румыния); созданы ингибиторы для коррозии металлов и сплавов как пассиваторы и определено влияние природы анионов и заместителей органических молекул (Московский государственный институт стали и сплавов, Россия); использованы органические соединения для защиты металлов от коррозии (Державинский государственный технический университет, Россия).

В мире по защите металлов от коррозии по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: создания высококачественных, эффективных ингибиторов на основе аминокислотсодержащих органических соединений; определение влияния уменьшения коррозии на поверхности стали и действию ингибиторов в водной среде; доказать связывание особенностей защиты соединениями адсорбированными на поверхности металлов, замедляющих катодные и анодные процессы; определение влияния среды и концентрации на применяемые ингибиторы.

Степень изученности проблемы. Разработке ингибиторов коррозии были посвящены исследования как зарубежных, так и отечественных ученых. На сегодняшний день наиболее разработанными являются физико химические, электрохимические и другие методы в исследовании ингибиторов коррозии³, однако, с развитием технологий повышаются требования к изучению механизма ингибиторного действия органических веществ на процессы коррозии и наводороживания стали. Интересным и

² Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен из www.dissercat.com, <http://www.fundamental-research.ru> и других источников. ³ Вагапов Р.К., Игошин Р.В., Кузнецов Ю.И., Цирюльников Н.Б. Практика противокоррозионной защиты. М. 2009. №3. (53).-С.19-26.

неизученным остается вопрос об ингибировании органическими и фосфатными соединениями процесса наводороживания. Комплексные исследования дадут возможности, основанные на новых достижениях экспериментальной техники, что позволит синтезировать высокоэффективные ингибирующие композиции.

Обзор литературных данных 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 электрохимическим методам исследования, где в качестве ингибиторов использованы различные материалы. Ученые Узбекистана, в том числе, Р. С. Тиллаев, Г. А. Цыганов, Ф.К. Курбанов, А.Т. Джалилов, В.П. Гуро, Х.И. Акбаров, А. Икрамов, Д. Юсупов, З.Б. Таджиходжаев и другие, внесли большой вклад своими научными исследованиями в решение проблемы защиты металлов от коррозии, а также синтеза химических соединений, которые используются в качестве ингибиторов коррозии⁴.

Показано высокоэффективность фосфатных ингибиторов в разных средах⁵, но большинство исследований проведено применительно к чистым фосфатным или полифосфатным соединениям, а органические фосфатные соли мало изучены или представлены недостаточно. Развита работа по использованию ингибиторов коррозии, для которых характерно наличие химически активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе металлами.

В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды количественными методами прогнозирования показана низкая эффективность защиты металлов индивидуальными химическими соединениями, что резким образом ограничивает круг ранее известных ингибиторов. Поэтому все более актуальной становится разработка экологически безопасных, малотоксичных ингибиторов.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.

Диссертационная работа выполнена на основе следующих фундаментальных проектов, выполненных в Национальном Университете Узбекистана: ОТ Ф.3-151 «Полимеры как носители биологически активных соединений и ингибиторы» (2007-2011 гг.); ЁФ.7-1 «Новое поколение ингибиторов коррозии металлов на основе местного сырья» (2014-2015 гг.).

Целью исследования является создание новых олигомерных ингибиторов для эффективной защиты металлов от коррозии и выявление физико-химических особенностей их действия.

Для достижения цели сформулированы следующие **задачи исследования:**

⁴ Останов У.Ю., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Акбаров Х.И., Холиков А.Ж. Ингибирование коррозии углеродистой стали добавками МАГ-1 и МАГ-2 в различных средах // Энциклопедический справочник. -М. 2009. -№4. -С. 31-32. ⁵ Дорохова Е.А., Креис И.Б., Буркитбаева Б.Д. Адсорбция полифосфатов на стальном электроде // Вестник КазНУ. Сер.химия. 2002. -№5. -С.109-113.

синтез олигомерных ингибиторов коррозии металлов на основе азот, фосфор, серосодержащих соединений;

расчет молекулярно-динамических и квантово-химических характеристик соединений;

определение механизма ингибирования коррозии металлов

синтезированными олигомерными соединениями в различных фоновых растворах;

создание эффективных ингибиторов на основе аддуктов и олигомеров различными азотсодержащими органическими соединениями и фосфорной кислоты, а также определение электрохимическими, гравиметрическими методами адсорбционные свойства при коррозии металлов;

проведение лабораторных испытаний разработанных ингибиторов и применение в промышленных условиях.

Объектом исследования являются азот- и фосфор, серосодержащие аддукты (фосфат тиомочевина, фосфат мочевины, фосфат меламина, фосфат гексаметилендиамина) и ингибиторы олигомерного типа на основе фосфорной кислоты (фосфат диметилгексаметилендиамина, диметил мочевины, диметил меламина, фосфат диметилмочевины, фосфат диметилмеламина) а также сталь и некоторые металлы.

Предмет исследований - синтез аддуктов и ингибиторов олигомерного типа на основе органических соединений и фосфорной кислоты, установление механизма ингибирования и общих закономерностей.

Методы исследования. В работе использованы методы поляризационных кривых, поляризационного сопротивления, хронопотенциометрии, гравиметрии, криоскопии, а также квантово химические, микроскопические методы, рентгенофлуорисцентная и ИК спектроскопия.

Научная новизна исследования заключается в следующем: впервые синтезированы азот-, фосфор-, серосодержащие аддукты тиомочевины, мочевины, меламина и гексаметилендиамина, а также ингибиторы олигомерного типа на основе фосфорной кислоты; предложены механизмы взаимодействия и эффективной защиты металлов от коррозии олигомерными ингибиторами;

определены оптимальные условия, в применение ингибиторов и влияние концентрации, температуры на коррозионный ток, скорость коррозии, степень защиты, коэффициент торможения для высокоэффективной защиты;

определены степень заполнения электродов и константы адсорбционного равновесия при коррозии металлов, на основе аддуктов и олигомерными ингибиторами различными азотсодержащими органическими соединениями с фосфорной кислотой электрохимическими и гравиметрическими методами;

доказано, что синтезированные олигомеры образуют защитные слои на поверхности стали, существенно отличающиеся по составу и структуре от исходных образцов в различных средах.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

впервые разработан способ получения органических и олигомерных ингибиторов на основе мочевины и меламина, предложены эффективные ингибиторы фосфат диметилмочевины (ОИКМ-8), фосфат диметилмеламина (ОИКМ-9). Новые соединения испытаны в

промышленных условиях, рекомендованы к внедрению в производство и следует заметить, что при всех сочетаниях и изменениях параметров в выбранной области эксперимента ингибиторы сохраняли высокие защитные свойства.

Достоверность результатов исследований. Обоснованность научных положений, выводы подтверждается, так как они установлены на основе применения современных физико-химических и квантово-химических методов исследований. Полученные экспериментальные данные позволили объяснить механизм защитного действия ингибиторов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в том, что определение механизма защиты синтезированных олигомерных ингибиторов зависят, от различного строения соединений и физико-химических особенностей.

Результаты исследования показали, что олигомерные соединения и их композиции замедляют коррозионный процесс не только чистой стальной поверхности, но и покрытой коррозионными отложениями. Органические и олигомерные ингибиторы помимо предотвращения коррозии снижают концентрацию адсорбированного сталью атомарного водорода, что уменьшает коррозионную хрупкость металла.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов исследования при защите металлов от коррозии олигомерными азот и фосфорсодержащими ингибиторами:

олигомерные соединения и их композиции внедрены в практику на АО «Навоийазот» (справка №02/3966 АО «Навоийазот» от 10 июня 2016 г.). При этом фосфорсодержащие соединения дали возможность обеспечить необходимую защиту металлов от коррозии и сохраняют защитные слои на стали в подогревательных циркуляционных системах;

результаты исследований по синтезу и определению эффективных ингибиторов, применяемых в разных средах использовано в научном проекте по теме ЁФ.7-1 «Новое поколение ингибиторов коррозии металлов на основе местного сырья» (НУУз, 2014-2015 гг.) для получения олигомерных ингибиторов (справка ФТК-0313/703 Комитета по координации развития науки и технологии от 21 октября 2016 года). В результате проведенных научных исследований получены ингибиторы удлиняющие срок службы металлов.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы достаточно полно изложены в материалах Республиканских и Международных научно-практических конференций: «Композиционные материалы: структура, свойства и применение», «Конференция профессорско-преподавательского состава химического

полимеров» (Ташкент, 2011), «Решение актуальных проблем производственных предприятий и инновационные технологии» (Карши, 2013), «Сохранение экологического равновесия и разработка безотходных технологий» (Нукус, 2013), «Актуальные проблемы Аналитической химии» (Термиз, 2014), «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (Ташкент, 2014), «Ингредиенты из местного и вторичного сырья для получения новых композиционных материалов» (Ташкент, 2012-2015 гг.), «Развитие химии природных соединений» (Ташкент, 2016); Международной научно практической конференции: «Современные техника и технологии горно металлургической отрасли и пути их развития» (Навои, 2010), «Зеленая химия», международная конференция (Самарканд, 2012), «Актуальные проблемы науки и образования в области естественных и сельскохозяйственных наук» (Петропавловск, 2012), 51-th International Scientific conference (МНСК-2013), «Ресурсо- и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные материалы» (Ташкент, 2013), «Актуальные проблемы отраслей химической технологии» (Бухара, 2015).

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 30 научных работ. Из них 15 научных статей, в том числе 13 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложений. Объем диссертации составляет 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, 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 диссертации.

В первой главе диссертации посвящена, обзору литературы «**Основные пути уменьшения коррозии металлов с помощью ингибиторов**» в которой, рассмотрено современное состояние теории коррозии металлов и тенденции развития методов противокоррозионной защиты. На основе данных научно-технической и патентной информации проанализировано существующее состояние в области разработки и применения ингибиторов олигомерного типа. Показан принцип распределения нефтепродуктов и

содержащихся в них агрессивных компонентов по фракциям, виды и зоны коррозионных разрушений. Анализ литературных данных позволил обосновать цели, задачи и выбор объектов исследования настоящей работы.

В второй главе диссертации **«Получение аддуктов, синтез олигомерных ингибиторов и методы исследования»**, изучены условия синтеза олигомеров и методики экспериментов, рассматриваются приведено сведения об использованных оборудований и материалов.

Объектами исследования явились азот- и фосфорсодержащие соли, ингибиторы коррозии металлов (ИКМ); олигомерные ингибиторы коррозии металлов (ОИКМ), приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика органических и олигомерных ингибиторов

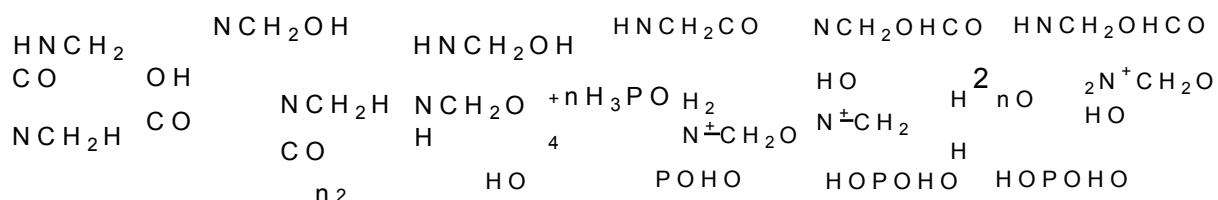
№	Ингибитор	Молекулярная масса	Название ингибиторов
1	ИКМ-1	174	фосфат тиомочевина
2	ИКМ-2	158	фосфат мочевины
3	ИКМ-3	224	фосфат меламина
4	ИКМ-4	213	фосфат гексаметилендиамина
5	ОИКМ-5	2200	фосфат диметилгексаметилендиамина
6	ОИКМ-6	814	диметил мочевины
7	ОИКМ-7	1860	диметил меламина
8	ОИКМ-8	1900	фосфат диметилмочевины
9	ОИКМ-9	3300	фосфат диметилмеламина

Исследования коррозионного поведения стали (Ст.3) проводили на образцах в форме пластин. Эффективность ингибиторов определяли методами поляризационного сопротивления на приборе Р-5035И, поляризационных кривых, используя потенциостат ПИ-50.1.1 с программатором ПР-8 и гравиметрии по убыли массы образца после коррозионных испытаний. Исследования проведены в фоновых растворах состава 5% Na₂SO₄ + 3% H₂SO₄ (Ф-1), в нейтральной среде (Ф-2), 3% NaCl + 5% Na₂CO₃ (Ф-3). Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистилляте. Электроды изготовлены из Ст.3 состава, %: Fe=98,36; C=0,20; Mn=0,50; Si=0,15; P=0,04; S=0,05; Cr=0,30; Ni=0,20; Cu=0,20.

Фосфаты диметилмочевины в разбавленных растворах в нейтральной, слабокислых и слабо щелочных средах при обычных температурах имеют линейную структуру со степенью полимеризации от 8 до 13, т.е. они являются

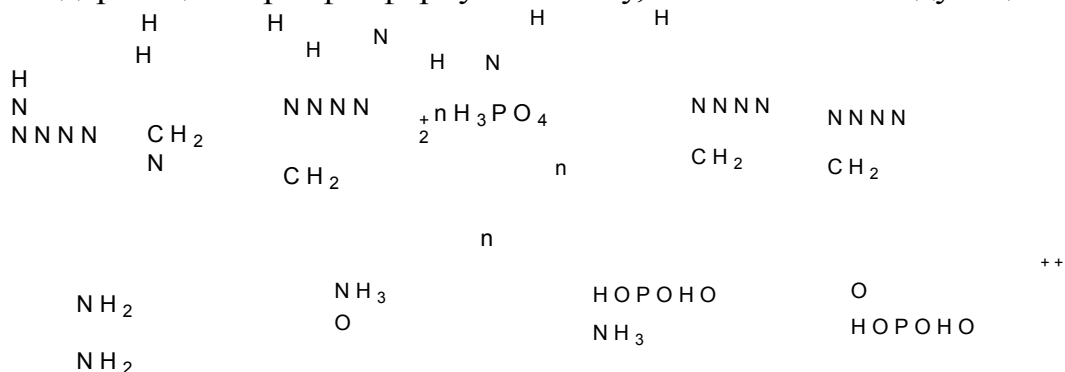
олигомерами с молекулярной массой около 1400-2400. Синтез солей фосфат диметилормочевины описывается следующей схемой:

37



Олигомерные ингибиторы коррозии металлов синтезированы и на основе меламина и формальдегида с ортофосфорной кислотой.

Меламиноформальдегидные олигомеры с кислотами образуют солеобразные соединения типа фосфат диметилормеламина, которые хорошо растворяются в воде. Синтез водорастворимых меламино-формальдегидных олигомеров, содержащего ортофосфорную кислоту, описывается следующей схемой:



где: $n=6-11$, т.е. они являются олигомерами с молекулярной массой около 2650-4300.

В третьей главе диссертации «Исследование эффективности синтезированных ингибиторов разными методами», приведены молекулярно - динамические и квантово-химические характеристики синтезированных органических и олигомерных соединений, которые позволяют получить информацию об их строении и поэтому представляют самостоятельный интерес с точки зрения физической химии. Кроме того, знание геометрии молекул необходимо для вычисления теплот образования, тепловых эффектов и энергий активации реакций. Исходя из этого были исследованы электронные плотности и распределение зарядов в молекулах соединений, приведенных в табл. 1 и определены их структуры полуэмперическим квантово-химическим методом MNDO.

В качестве примера приведены результаты изучения геометрии и электронного строения, а также структуры ОИКМ-9. Из рис.1 видно, что

наибольшая электронная плотность сконцентрирована на двух пиримидиновых кольцах. Данная молекула за счет этого может проявлять электронодонорные свойства при взаимодействии с электроноакцепторными группами или интермедиатом, который образует π -комплексы.

38

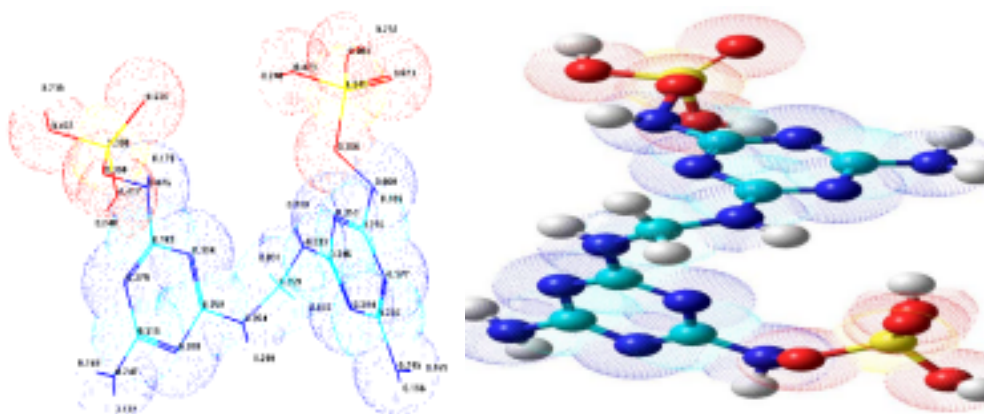


Рис.1.

Распределение электронной плотности в молекуле
ОИКМ-9 и ее шаро-стержневая модель

При этом наблюдаются, наиболее отрицательные заряды, что на атомах кислорода гидроксильных групп: -0,487; -0,423; -0,427 и -0,472. За счет этого они могут вступать в реакции замещения с различными катионами металлов или положительно заряженными группами. Данная молекула имеет кислотные свойства и при диссоциации образует протоны и комплексные анионы, которые при коррозии металлической поверхности образуют соединения с положительно заряженными атомами металлов (в основном с атомами железа). Они также за счет большого объема молекулы накрывают определенную поверхность металла. Вышесказанные явления обуславливают ингибирующие свойства этих ингибиторов при кислотной коррозии металлических поверхностей.

Во второй части третьей главы диссертации «**Исследование механизма ингибирования коррозии стали и эффективности разработанных ингибиторов электрохимическими и гравиметрическим методами в модельных системах**» приведены результаты исследования механизма ингибирования коррозии металлов. Из литературных данных известно, что тиомочевина и мочевина имеют слабый ингибирующий эффект в кислой и нейтральной средах. При их применении с йодистым калием степень защиты увеличивается в кислой среде до 60%, в нейтральной среде до 72%, а с повышением температуры защитные свойства этих соединений резко ухудшаются. Необходимо также отметить ухудшение пластичности металла при использовании данных ингибиторов.

Для сравнения с литературными данными исходные вещества: тиомочевина, мочевина, гексаметилендиамин и меламина были исследованы в нейтральной среде гравиметрическим методом и полученные результаты приведены в табл.2.

Исходные вещества в нейтральной среде при 25°C проявили в течение 15 и 30 суточных испытаний невысокий защитный эффект, что согласуется с литературными данными. В связи с этим были синтезированы их аддукты и олигомеры. Исследования показали, что в процессе коррозии потенциалы катодных и анодных участков не остаются постоянными, наблюдается поляризация, следствием которой является сближение потенциалов катода и анода и уменьшение коррозионного тока.

39

Таблица 2

Влияние продолжительности коррозионных испытаний на эффективность защиты Ст.3 в фоновом растворе Ф-2 при pH=6,4 и температуре 25°C

Ингибитор	С _{инг} , мг/л	360 часов		720 часов	
		К, г/(м ² сут)	Z, %	К, г/(м ² сут)	Z, %
Фон	20	34,50	-	56,67	-
Тиомочевина		10,75	68,84	18,71	66,98
Мочевина		11,72	66,02	17,63	68,92
ГМДА		10,78	68,75	16,69	70,54
Меламин		10,54	69,44	17,01	69,98

На рис.2 (а, б) приведены результаты исследования кинетики электродных процессов и поляризационных измерений процесса коррозии стального электрода при различных температурах, а также в присутствии олигомерных ингибиторов из которого видно, что величина стационарного потенциала коррозии $E_{ст.}$ постоянна относительно нормального хлорсеребряного электрода в фоновом растворе и составляет -0,780 В при температуре 50°C. При добавлении к нему ИКМ-4 значение потенциала коррозии увеличивается до -0,620 В, наблюдается смещение поляризационных кривых на 160 мВ; а при добавления ОИКМ-9 на 260 мВ в сторону менее отрицательных значений, характеризуя преимущественно торможение скорости анодной реакции.

Такой эффект можно объяснить образованием на поверхности стали тонкого адсорбционного слоя из фосфата гексаметилендиамина, солей фосфат диметилгексаметилендиамина, фосфата диметилмочевины и солей фосфат меламинаформалдегидных олигомеров, которые блокируют

поверхность стали и тормозят скорость ее коррозионного разрушения. Одновременно с изменением потенциала коррозии наблюдается уменьшение тока коррозии, что указывает на смешанный механизм действия ингибиторов.

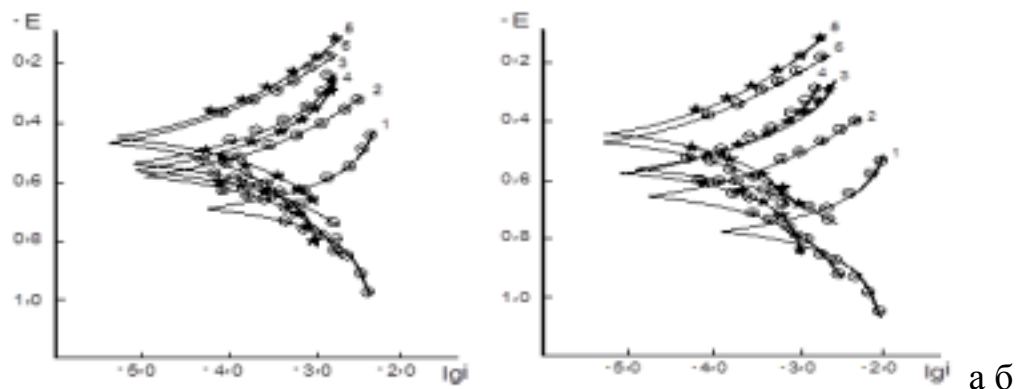


Рис.2.Поляризационные кривые стального электрода в фоновом растворе Φ -1 (1), в присутствии 20 и 30 мг/л растворов ингибиторов ИКМ-4 (2); ОИКМ-5 (3); ОИКМ-6 (4); ОИКМ-8 (5); ОИКМ-9 (6) при температурах 25(а) и 50°C (б).

40

Результаты расчетов значений стационарного потенциала ($E_{ст.}$) и тока коррозии (i_c), коэффициента торможения (γ) и степени защиты (Z) при температуре 80°C приведены в таблице 3, из которой видно, что растворы олигомерных ингибиторов ОИКМ-8 и ОИКМ-9 при всех изученных концентрациях эффективны и принимают значения степени защиты от 99,56 до 99,64% при $C=20$ мг/л и от 99,61 до 99,76% при $C=30$ мг/л.

Отметим, что само по себе повышение величины скорости коррозии с ростом температуры не может служить доказательством того, что в ходе эксперимента увеличивалась доля активной поверхности металла. Достаточно высокие скорости коррозии могут наблюдаться в некоторых случаях и из пассивного состояния. Между тем, информация о состоянии поверхности стали в ходе коррозионных испытаний очень важна, так как пассиваторы эффективны только в случае низких скоростей коррозии из пассивного состояния. Однозначно судить о состоянии поверхности образцов можно по величине электродного потенциала.

Таблица 3

Результаты электрохимического определения степени защитного действия ингибиторов ($T=80^\circ\text{C}$) в фоновом растворе Φ -1 ($\text{pH}=5,3$) при их различных концентрациях

Ингибиторы	$C_{инг.}$, мг/л	$-E_{ст.}$, В	i_c , mA/cm^2	γ	Z , %
Φ -1	0	0,820	607,53	—	—
ИКМ-1	20	0,740	75,76	8,02	87,53
ИКМ-2		0,730	61,12	9,94	89,94

ИКМ-3		0,730	63,91	9,51	89,48
ИКМ-4		0,610	26,00	23,36	95,72
ОИКМ-5		0,570	17,38	34,97	97,14
ОИКМ-6		0,580	13,24	45,87	97,82
ОИКМ-7		0,610	77,58	7,82	87,23
ОИКМ-8		0,520	2,67	227,27	99,56
ОИКМ-9		0,490	2,19	277,78	99,64
ИКМ-1	30	0,750	38,21	15,90	93,71
ИКМ-2		0,730	30,62	19,84	94,96
ИКМ-3		0,740	33,60	18,08	94,47
ИКМ-4		0,630	25,33	23,98	95,83
ОИКМ-5		0,560	15,07	40,32	97,52
ОИКМ-6		0,570	10,69	56,82	98,24
ОИКМ-7		0,620	63,94	9,50	89,47
ОИКМ-8		0,530	2,37	256,41	99,61
ОИКМ-9		0,530	1,46	416,67	99,76
NALCO	20	0,530	52,44	7,73	87,06

Из исследованных соединений наиболее низким защитным эффектом в фоновом растворе (Ф-1) обладает ингибитор ОИКМ-7, который равен 87,23 и

41

89,47% при концентрации 20 и 30 мг/л и температуре 80°C. В составе его не содержится фосфора, но с повышением температуры ингибирующий эффект повышаются и хемосорбционные связи между ингибитором и металлом усиливаются. Ингибирующие свойства этого олигомерного ингибитора связаны с его структурными особенностями. Электронная плотность на атомах функциональных групп, являющихся реакционными центрами, влияет на прочность образовавшиеся абсорбционных связей. С повышением температуры его защитные свойства сохраняются, из чего можно сделать заключение, что ингибитор действует по хемосорбционному механизму и образует особенно прочный защитный слой.

В связи с этим были проведены хронопотенциометрические исследования. Измерения потенциала электрода во времени в различных фоновых растворах в зависимости от температурных условий и в

присутствии добавок ионов PO_3^- , CO и NH_2^- показали, что без каких-либо внешних воздействий со временем потенциал стали имеет тенденцию к облагораживанию (рис.3 а, б).

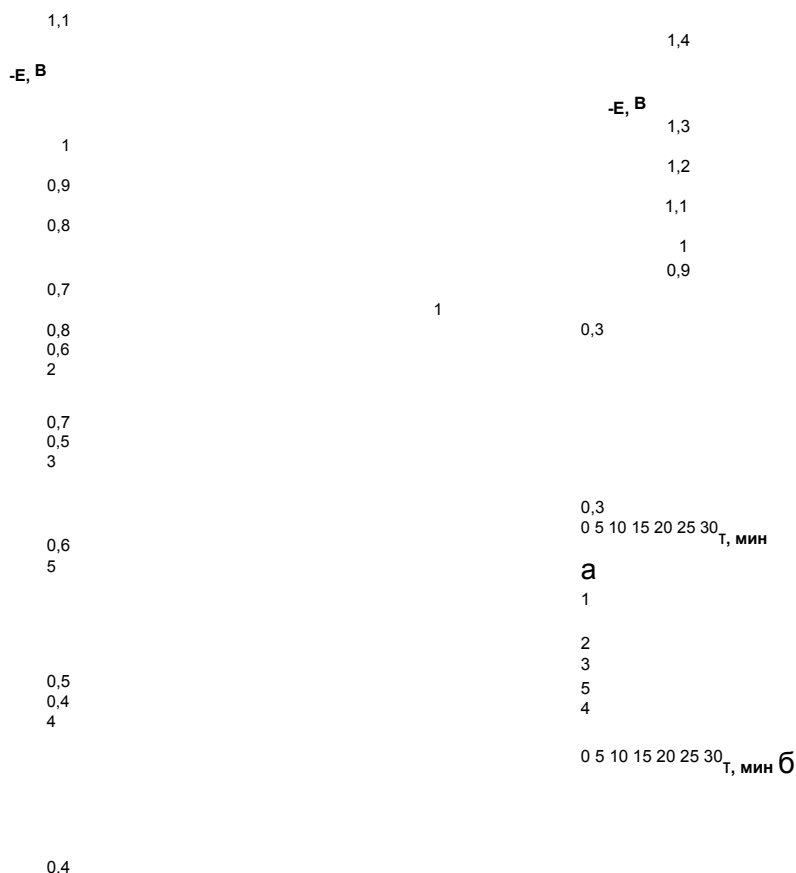


Рис.3. Хронопотенциометрические кривые стального электрода в фоновом растворе Ф-1 (1); в присутствии ингибиторов: ИКМ-4(2); ОИКМ-5 (3); ОИКМ-8 (4); ОИКМ-9 (5); $T=25^{\circ}\text{C}$ (а) и 50°C (б): время экспозиции 30 мин.; $C=20$ мг/л.

В фоновом растворе проведены измерения потенциала электрода во времени – через каждые 5 минут в течение 30 минут экспозиций образца в агрессивной среде. Согласно экспериментальным данным, представленным на рис. 3 а, наибольшим облагораживающим действием на коррозионный потенциал стали при 25°C впервые 5 минут испытаний обладают ингибиторы ОИКМ-8 и ОИКМ-9. Добавка ИКМ-4 слабо активизирует поверхность стали, а ингибиторы ОИКМ-8 и ОИКМ-9 ее слабо пассивируют.

Постоянное значение коррозионного потенциала электрода устанавливается уже после 30 минут экспозиции в исследуемом растворе, что свидетельствуют о сохранении основных тенденций зависимости $E=f(\tau)$ в течение всего эксперимента. Лучшие защитные свойства проявляют композиции из ОИКМ-8 и ОИКМ-9. С изменением температуры агрессивной среды до 50°C качественная картина влияния добавок ингибиторов на

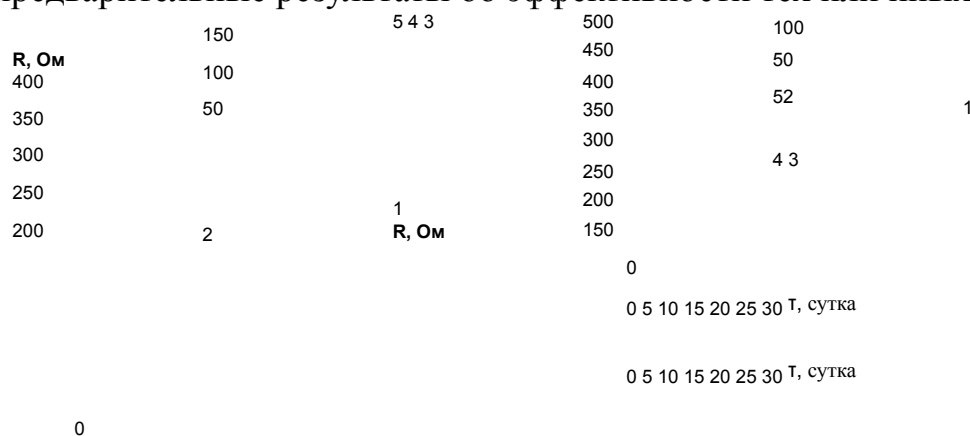
значения коррозионного потенциала в начальный момент времени не меняется (рис.3,б). Отметим весьма слабую зависимость потенциала

электрода от времени в течение 30 минут испытаний, при этом более эффективными ингибиторами являются ОИКМ-8 и ОИКМ-9.

Влияние олигомеров и их композиций на скорость коррозии стали определяли методом поляризационного сопротивления.

На рис. 4 в качестве примера приведены результаты измерений поляризационного сопротивления стального зонда в слабокислой среде (Ф 1), а также в присутствии ингибиторов коррозии ИКМ-2, ИКМ-3 и олигомерных ингибиторов коррозии: ОИКМ-8, ОИКМ-9.

Из рис. 4 видно, что введение в фоновый раствор низкомолекулярных ингибиторов увеличивает поляризационное сопротивление, а при введении олигомерных ингибиторов наблюдается еще большее увеличение поляризационного сопротивления стального зонда. Такой результат указывает на резкое торможение электрохимического процесса и позволяет получить предварительные результаты об эффективности тех или иных ингибиторов.



а б

Рис.4. Кривые поляризационного сопротивления стального электрода в фоновом растворе (1); в присутствии 20 мг/л растворов ингибиторов: ИКМ-2 (2); ИКМ-3 (3); ОИКМ-8(4); ОИКМ-9 (5); $T=25^{\circ}\text{C}$; Ф-1 (а) и Ф-3 (б).

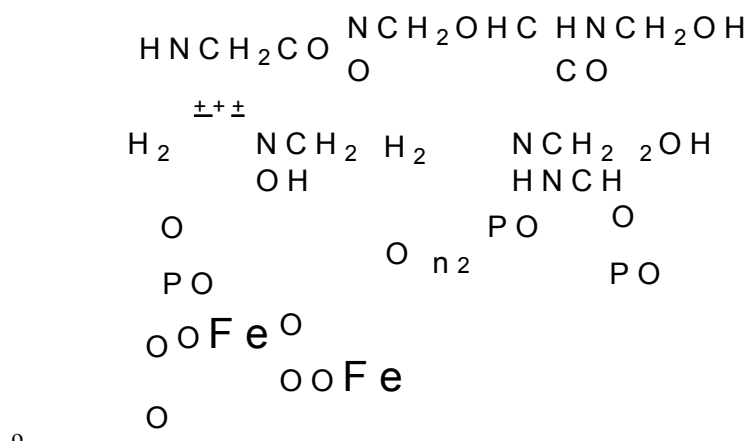
В фоновых растворах Ф-1 и Ф-3 (рис.4 а и б, кривые 1) интегральная величина поляризационного сопротивления за время эксперимента составила 120 и 302 Ом/см² при температуре 25°C. В фоновых растворах с ингибитором ОИКМ-8 $R=367$ Ом/см² и $R=493$ Ом/см² при температуре 25°C.

Таким образом, можно утверждать, что образование на поверхности стального электрода адсорбционного слоя, состоящего из азот- и фосфорсодержащих комплексов в присутствии указанных ингибиторов, происходит под влиянием протекающих коррозионных процессов, что и предопределяет более высокую эффективность указанных ингибиторов.

Синергетический эффект некоторых органических соединений связывают с образованием продуктов разложения, одним из которых

является органический катион, а другим анион. Сущность этого эффекта заключается в том, что в молекулу ингибитора вводят одну или две

Фосфаты диметилполмочевины действуют как анионные ингибиторы на поверхности металла. Кроме того, они тормозят анодный процесс растворения из-за образования защитных пленок, представляющих собой труднорастворимые продукты взаимодействия ингибитора с ионами переходящего в раствор металла. Так, например, фосфат диметилполмочевины, адсорбируясь на поверхности стали, образует с ионами железа экранирующие пленки:



Роль фосфорсодержащих органических и олигомерных соединений можно объяснить тем, что они образуют на поверхности металла тонкие слои. Эффективность действия ингибиторов сильно зависит от температуры и состава, ОИКМ-7 при 50 и 80°С имеет степень защиты 90,06 и 92,36%. Его

защитные свойства проявляются еще сильнее при повышенных температурах, благодаря адсорбционному взаимодействию с металлами и при этом он действует по хемосорбционному механизму и образует особенно прочные защитные слои.

Молекулы хемосорбируются за счет неспаренного электрона гетероатома, эффект синергизма при этом объясняется образованием ковалентных связей. При адсорбции катионов и анионов возникают электростатические силы притяжения между ними, что уплотняет образующиеся слои.

Таблица 4

Результаты гравиметрического определения степени защиты Ст.3 различными ингибиторами ($C_{\text{инг.}}=20$ мг/л) в фоновом растворе 3% NaCl + 5% Na₂CO₃(pH=8,6) при различных температурах

Ингибиторы	Температура, °C	360 часов			720 часов		
		K, г/(м ² сут)	γ	Z, %	K, г/(м ² сут)	γ	Z, %
Фон	50	131,73	-	-	103,07	-	-
ИКМ-1		8,81	14,95	93,31	3,92	26,32	96,20
ИКМ-2		16,93	7,78	87,15	11,10	9,29	89,23
ИКМ-3		9,55	13,79	92,75	6,60	15,63	93,60
ИКМ-4		6,28	20,96	95,23	4,14	24,88	95,98
ОИКМ-5		4,24	31,06	96,78	3,09	33,33	97,00
ОИКМ-6		3,65	36,10	97,23	1,52	68,03	98,53
ОИКМ-7		13,04	10,10	90,10	10,25	10,06	90,06
ОИКМ-8		5,01	26,32	96,20	2,44	42,19	97,63
ОИКМ-9		1,53	86,21	98,84	0,96	107,53	99,07
NALCO		12,81	9,23	89,16	12,53	9,43	89,40
Фон	80	272,43	-	-	243,72	-	-
ИКМ-1		14,98	18,18	94,50	13,31	18,32	94,54
ИКМ-2		38,11	7,15	86,01	39,92	6,11	83,62
ИКМ-3		29,50	9,23	89,17	44,65	5,46	81,68
ИКМ-4		12,91	21,10	95,26	9,75	25,00	96,00

ОИКМ-5		5,97	45,66	97,81	4,27	57,14	98,25
ОИКМ-6		7,36	37,04	97,30	6,17	39,53	97,47
ОИКМ-7		18,88	14,43	93,07	18,62	13,09	92,36
ОИКМ-8		3,51	77,52	98,71	2,27	107,53	99,07
ОИКМ-9		2,89	94,34	98,94	1,39	175,44	99,43
NALKO		38,93	6,99	85,71	30,27	8,05	87,58

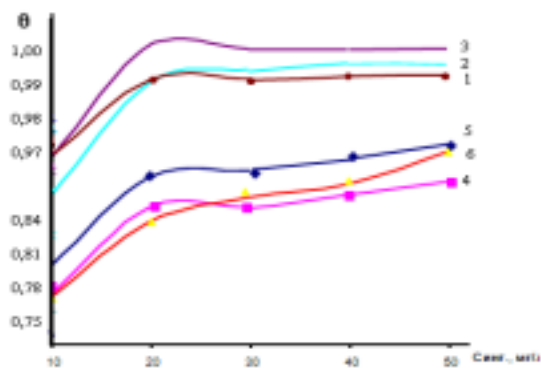
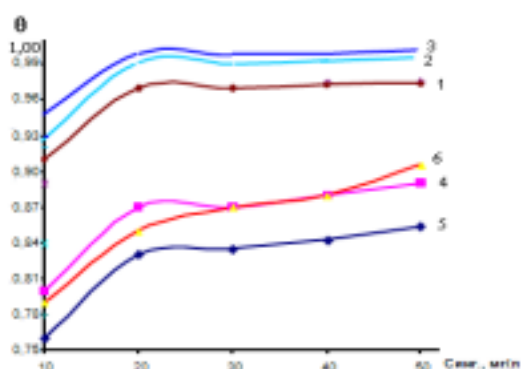
В третьей части третьей главы диссертации **«Исследование адсорбционной способности изучаемых ингибиторов на поверхности металлов»** показано, что в процессе электрохимической коррозии с

45

участием низкомолекулярных и олигомерных ингибиторов в результате взаимодействия с поверхностью металла внешняя поверхность адсорбированного слоя заряжается отрицательно, а внутренняя - положительно. Количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице поверхности, зависит от температуры среды и концентрации адсорбата в жидкой фазе. При этом исходят из того, что адсорбированные органические так же, как и неорганические ингибиторы, рассмотренные в литературе, полностью выводят из сферы анодной реакции ту часть поверхности, которая занята ингибитором. Эти соображения использовали при расчете степени заполнения при прохождении электрохимического процесса.

Опытные зависимости адсорбции олигомерных ингибиторов от их концентрации в растворе на стали в области высоких заполнений достаточно хорошо описываются изотермой, характерной образованию монослоя.

На рисунках 5 а, б показана зависимость степени заполнения от концентрации ингибитора при различных фонах, откуда видно, что значения θ резко возрастают до концентрации 20 мг/л, после которой увеличение концентрации ингибиторов практически не влияет на степень заполнения.



а б

Рис.5. Зависимость степени заполнения поверхности стали от концентрации различных ингибиторов: ОИКМ-6 (1); ОИКМ-8 (2); ОИКМ-9 (3); ИКМ-2 (4); ИКМ-1 (5); ИКМ-3 (6) при pH=6,4 (а) и pH=8,6 (б); T=80°C.

По виду изотермы адсорбции можно судить об адсорбционных характеристиках ингибиторов. Путем выпрямления графиков $\theta=f(C_{\text{инг}})$ при помощи соответствующих функциональных сеток в первой концентрационной области добавки установлено, что адсорбция ингибиторов олигомерного типа описывается изотермой, характерной для однородной поверхности адсорбата (рис. 5). Измерения показывают, что ингибирующие свойства исследованных олигомеров связаны с их адсорбцией на стальной поверхности.

На основе данных степени заполнения поверхностиметалла ингибитором определена изотерма адсорбции, характер которой позволяет получить информацию о свойствах адсорбированного вещества. Из табл. 5 видно, что степень заполнения поверхности ингибитором ОИКМ-7 растет от

46

0,90 до 0,92; константа адсорбционного равновесия изменяется от 0,45 до 0,58. При адсорбции аминоксодержащих соединений преобладают силы отталкивания, что приводит к уменьшению значений константы адсорбционного равновесия по сравнению с азот- и фосфорсодержащими соединениями.

В целом можно ожидать, что электронодонорные молекулы с меньшим потенциалом ионизации, большим отрицательным зарядом на атоме азота активного центра и более положительным зарядом на атоме водорода в протонированной форме должны быть лучшими ингибиторами благодаря образованию сильных координационных или водородных связей с металлической поверхностью.

Таблица 5

Значения степени заполнения и константы адсорбционного равновесия различных ингибиторов в растворе фонаФ-3, ($C_{\text{инг}}=20$ мг/л)

Ингибитор	Температура, °C	K	Θ	B
ИКМ-1	50	3,92	0,96	1,20
ИКМ-2		11,10	0,89	0,40
ИКМ-3		6,60	0,94	0,78
ИКМ-4		4,14	0,96	1,20
ОИКМ-5		3,09	0,97	1,62
ОИКМ-6		1,52	0,99	4,95

ОИКМ-7		10,25	0,90	0,45
ОИКМ-8		2,44	0,98	2,45
ОИКМ-9		0,96	0,99	4,95
ИКМ-1	80	13,31	0,95	0,95
ИКМ-2		39,92	0,84	0,26
ИКМ-3		44,65	0,82	0,23
ИКМ-4		9,75	0,96	1,20
ОИКМ-5		4,27	0,98	2,45
ОИКМ-6		6,17	0,97	1,62
ОИКМ-7		18,62	0,92	0,58
ОИКМ-8		2,27	0,99	4,95
ОИКМ-9		1,39	0,99	4,95

Гравиметрические исследования показали (табл.4), что скорость коррозии (К) стального электрода принимает наиболее низкие значения в присутствии азот- и фосфорсодержащих ингибиторов при их концентрации 20 мг/л. У фосфорсодержащих олигомерных ингибиторов значения степени заполнения поверхности электрода мономолекулярным слоем наиболее высоки, что подтверждается и расчетами константы адсорбционного равновесия (В) в зависимости от химической структуры ингибиторов, которая в 3-5 раза превышает значения полученные при других концентрациях ингибиторов. Высокие защитные свойства олигомеров объясняются образованием труднорастворимых соединений на корродирующей поверхности, а предшествующая стадия – это адсорбция объемных молекул олигомера на поверхности металла. Эти результаты

47

являются еще одним подтверждением выше рассмотренного механизма защитного действия данных ингибиторов.

Следует заметить, что при всех изменениях параметров в выбранной области эксперимента олигомерный ингибитор ОИКМ-8 сохранял достаточно высокие защитные свойства. Энергия активации связана со степенью экранирования поверхности электрода и даёт определенную информацию о механизме защитного действия ингибитора и кинетике коррозионного процесса. Полученные результаты показывают, что адсорбция этих соединений изменяет константу скорости реакции, а через нее заряд поверхности. Различия в степенях заполнения поверхности фосфорсодержащими олигомерными веществами, рассчитанные из

кинетических характеристик и по данным прямых измерений, связаны с процессами адсорбции. Кроме того, на коэффициент торможения оказывает влияние не только температура и концентрация вводимого олигомера, но и состав последнего.

В четвертой главе диссертации приведены **«Структура адсорбционного слоя ингибитора коррозии в различных средах»**, сравнительные результаты исследования ингибирующих свойств на основе солей фосфат тиомочевины и фосфат мочевины с олигомерными соединениями, которые показали, что их защитный эффект обусловлен образованием адсорбционного слоя на поверхности металла. На поверхности низкоуглеродистой стали при ее защите ингибиторами ИКМ-1 и ИКМ-2 в водных системах формируется защитная плёнка, преимущественно состоящая из комплексов с катионами железа. Важным фактором, влияющим на эффективность ингибиторов, является пространственная конфигурация их молекул, определяющая площадь ингибированной поверхности металлов. Защита металлов от коррозии ингибиторами, как было показано, часто связана с химической адсорбцией, включающей изменение заряда адсорбирующегося вещества и перенос заряда с одной фазы на другую. Поэтому особое значение приобретает молекулярная структура ингибиторов. ИК – спектроскопически исследовались синтезированные азот-, фосфор-, и серосодержащие низкомолекулярные и олигомерные ингибиторы.

Углеродородные радикалы, обладающие гидрофобными свойствами, ориентированные в сторону агрессивной среды, отталкивают молекулы воды и коррозионно-активные частицы с поверхности металла, а также дополнительно экранируют и тем самым усиливают ее блокировку. Роль фосфатных соединений можно объяснить образованием на поверхности металла тонких слоев, в состав которых входят ионы защищаемого металла.

Олигомерные фосфатные соединения более эффективны в связи с образованием нерастворимых комплексов. Добавка в воду органических и олигомерных соединений уменьшает коррозию металлов и склонность воды к накипеобразованию. Предполагается, что ингибирующее действие сильнее по отношению к некоторым металлам у ингибиторов, содержащих функциональные группы $-NH_2$, $=NH$, CN , $N=O$. В случае ингибитора ИКМ-1

48

адсорбция фосфат тиокарбамида возможна через азот аминогруппы, имеющий неподеленную пару электронов. В процессе ингибирования принимают участие и невосстановленные молекулы тиокарбамида, которые адсорбируются благодаря образованию связи между атомами серы и железа.

Таким образом, эффективность этих ингибиторов коррозии обусловлена наличием двух адсорбционно-активных центров и адсорбцией продуктов их разложения. Полученные ИК спектры показали, что длина цепи алкильного радикала в структуре соединения оказывает заметное влияние на его ингибирующую эффективность и играют важную роль в смачивающей фазе при образовании защитной пленки, что согласуется с правилом адсорбции.

В циркуляционных системах для борьбы с коррозией можно применять олигомерные ингибиторы, которые способствуют отложению различных кристаллических слоев и предотвращают появление язвенной коррозии. Значение pH следует поддерживать на уровне 6,5-7,0 или несколько ниже. На основании полученных данных коррозионных опытов установлено, что в оборотной воде с повышенным солесодержанием происходит концентрирование не только агрессивных анионов ClO^- , SO_4^{2-} но и ионов кальция, магния способствующих образованию на поверхности металла защитных пленок и снижению коррозионной агрессивности.

Эффект синергизма и высокая эффективность двухкомпонентного ингибитора ОИКМ-7+ KH_2PO_4 , можно объяснить наличием в нем $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ групп. Показано, что двухкомпонентные ингибиторы обладают высокой эффективностью замедления процесса растворения металлов в различных системах. Поэтому смеси олигомерных соединений диметилломеламина с KH_2PO_4 можно применять и как ингибиторы накипеобразования. Противокоррозионная защита таких состоит в образовании малорастворимых соединений, которые входят в состав коррозионных отложений, что приводит к их уплотнению и малопроницаемости для коррозионно-активных реагентов. Далее наблюдаются адсорбционные процессы, приводящие к замедлению роста фосфатного слоя, вследствие чего он становится менее пористым, более тонким и его защитные свойства повышаются.

Из табл. 6 видно, что диметилломеламин с KH_2PO_4 в слабо-кислых средах имеет степень защиты от 93,26 до 99,54%. С повышением концентрации ингибитор становится более эффективным. В этом случае его молекулы адсорбируются, что приводит к уменьшению сил отталкивания между молекулами на поверхности металла и способствуют образованию более плотных пленок.

Таким образом, на поверхности металла при его защите двухкомпонентными ингибиторами в водных растворах формируется защитная пленка, преимущественно состоящая из комплексов с катионами железа. Как видно из табл. 6, растворы двухкомпонентного ингибитора ОИКМ-7+ KH_2PO_4 при температуре 25°C эффективны для защиты стали Ст.3 и принимают значения степени защиты до 99,54%.

Влияние продолжительности коррозионных испытаний на эффективность защиты Ст.3 ингибитором ОИКМ-7+ KH_2PO_4 в фоновом растворе Ф-1 pH=5,3 при температуре 25°C

Синг, мг/л	360 часов		720 часов	
	К, г/(м ² сут)	Z, %	К, г/(м ² сут)	Z, %

0	216,09	-	172,64	-
10	10,61	94,18	10,58	93,26
20	5,97	97,81	4,29	98,27
30	2,84	98,64	1,38	99,54
40	5,21	98,29	3,07	99,15
50	3,52	98,71	2,29	99,06

Эффективность действия ингибитора ОИКМ-7 сильно зависит от температуры. С ростом температуры, от 50 до 80°C использование ингибитора в сочетании KN_2PO_4 как двухкомпонентного ингибитора его защитные свойства возрастают с увеличением температуры.

Проведены исследования по определению совместного действия ингибиторов и поиску их наиболее эффективных смесей. Вторым компонентом KN_2PO_4 ингибитор образующий нерастворимые соединения, которые обладают устойчивостью в слабо кислых и нейтральных средах и с увеличением продолжительности испытаний наблюдается более высокий защитный эффект. Преимущества второго компонента KN_2PO_4 перед другими ингибиторами состоят в том, что он обеспечивает защиту в малых концентрациях и стабильно сохраняет защитные свойства при коррозии металлов в разных агрессивных средах. Олигомерные соединения в сочетании с KN_2PO_4 испытаны как двухкомпонентные ингибиторы, и они оказались эффективными в нейтральной, слабо кислой и слабощелочной средах.

В пятой главе диссертации **«Исследование эффективности ингибиторов в производственных условиях»** показана возможность их применения в качестве ингибиторов коррозии различных металлов (сталь 3, медь, алюминий и латунь) в циркулирующих оборотных водах и в системах охлаждения, подтверждением чего являются акты испытаний, полученные из Бекабадского металлургического комбината, АО «Навоий азот», ООО «Электр ускуна созлаш» и внедрения «Сувокова» ПКП, УДП «Ферганский НПЗ».

Присутствие в перекачиваемом продукте коррозионно-активных веществ создает актуальную проблему защиты металлов от внутренней коррозии. Антикоррозионная обработка транспортируемого продукта ингибиторами является важным средством защиты стальных металлических трубопроводов различного назначения от внутренней коррозии. В диссертационной работе приведены результаты по изучению механизма защитного действия азот и фосфорсодержащих ингибиторов на основе фосфорной кислоты и олигомеров, а также некоторых фосфорсодержащих аддуктов.

Фосфорсодержащие олигомеры как ингибиторы коррозии металлов, способны обеспечить их эффективную защиту в различных агрессивных средах. Результаты визуальных наблюдений показали, что при отсутствии добавок фосфор и азотсодержащих аддуктов и олигомерных солей сталь в растворе корродирует локально.

Уже через 20-24 часов после погружения образцов в растворы на их поверхности появлялись отдельные очаги коррозии в виде пятен. За время опыта они увеличивались и покрывались «шапкой» продуктов коррозии. В присутствии добавок олигомерных ингибиторов на поверхности образцов стали отмечалось образование плотных пленок.

Таблица 7

Степень защиты Ст.3 разработанными ингибиторами в нейтральных системах при температуре 80°C

Ингибитор	С _{инг} , мг/л	K, (г/м ² *сут)	γ	Z, %
Ф-2 (рН=6,4)	-	0,5500	-	-
ИКМ-1	10	0,0757	7,26	86,23
ИКМ-2		0,0851	6,46	84,52
ИКМ-3		0,0692	7,94	87,41
ИКМ-4		0,1310	4,20	76,18
ОИКМ-5		0,1125	4,89	79,54
ОИКМ-6		0,1037	5,31	81,15
ОИКМ-7		0,0877	6,27	84,06
ОИКМ-8		0,0275	20,00	95,00
ОИКМ-9		0,0254	21,65	95,38
ИКМ-1	20	0,0326	16,86	94,07
ИКМ-2		0,0327	16,81	94,05
ИКМ-3		0,0327	16,81	94,05
ИКМ-4		0,0337	16,31	93,87
ОИКМ-5		0,0524	10,50	90,48
ОИКМ-6		0,0541	10,16	90,16
ОИКМ-7		0,0686	8,02	87,53
ОИКМ-8		0,0273	20,12	95,03
ОИКМ-9		0,0249	22,08	95,47

Исследуемый ингибитор ИКМ-1 при его концентрации 20 мг/л по данным пятнадцати суточных испытаний в нейтральной среде проявлял высокие защитные свойства 94,07%, а в случае ИКМ-3 защитное действие также высокое и составляло до 94,05% (табл. 7).

Гравиметрические исследования показали, что в стационарных условиях добавление раствора ОИКМ-7 в среду приводит к снижению скорости коррозии, стали по сравнению с фоном в 6-8 раза, что соответствует степени защиты от 84,06 до 87,53%.

Исследована эффективность комплексообразующих свойств реагентов путем моделирования в лабораторных условиях процесса образования солей жесткости и оптимизация составов ингибиторов накипеобразования в зависимости от химического состава оборотной воды. На основании результатов проведенных исследований обоснована целесообразность

51

использования композиций комплексообразующих реагентов и олигомеров. В практическом плане полученные результаты будут использованы при разработке композиций ингибиторов накипеобразования для комплексной защиты водооборотных циклов в конкретных производственных условиях.

Анализ данных табл. 8, полученных методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе марки «Niton XL 3t 900», показывает, что химический состав различных металлов соответствует требованиям. Таблица

8

Результаты рентгенофлуоресцентного спектрометрического определения химического состава различных металлов до и после коррозионных испытаний в присутствии ингибитора ОИКМ-8

Содержание элементов, масс. %									
	C	Si	Mn	P	Zn	Ni	Cu	Fe	Al
Сталь 3	0,20	0,15	0,50	0,04	-	0,20	0,20	98,60	-
Сталь3+ОИКМ-8	0,75	0,15	0,47	0,45	-	0,20	0,21	97,62	-
Алюминий	-	6,8	0,12	-	0,04	0,01	2,30	0,28	90,14
Алюминий+ОИКМ-8	0,73	6,06	0,04	0,58	0,19	0,012	2,23	1,07	88,92
Медь	-	-	0,02	-	-	0,03	99,51	0,08	-
Медь + ОИКМ-8	0,28	-	0,02	0,18	-	0,03	99,24	0,06	-
Латунь	-	0,78	-	-	37,01	-	61,62	-	-
Латунь+ОИКМ-8	-	0,52	-	17,54	25,22	-	55,69	0,06	-

Результаты испытаний показали, что в присутствии олигомерного

ингибитора ОИКМ-8 состав исследуемого металла изменяется вследствие его поверхностной адсорбции. Состав металла обогащается фосфором или он появляется в случае меди, алюминия и латуни. В результате адсорбции ингибитора скорость коррозии резко уменьшается в 30-40 раз.

Таким образом, исследуемые фосфорсодержащие олигомерные ингибиторы показали высокую эффективность замедления процесса растворения стали в слабокислых и нейтральных средах. Отличительными свойствами данных олигомеров является их низкая оптимальная концентрация, дешевизна, универсальность и нетоксичность. Фосфатные соединения обеспечивают поддержание щелочности, необходимой для защиты от коррозии и сохраняют защитные слои на стали в подогревательных циркуляционных системах.

Характеристики ингибиторов проверены на предприятии ООО «Электр ускуна созлаш». Испытания проведены и полученные результаты сравнены гравиметрическим методом, которые показали, что в стационарных условиях добавление растворов олигомерных ингибиторов ОИКМ-6 и ОИКМ-7 приводит к снижению скорости коррозии стали, что соответствует степени защиты 88,2 и 80,84%. Олигомерные ингибиторы коррозии металлов ОИКМ 8 и ОИКМ-9 при их концентрации 30 мг/л по данным пятнадцати суточных испытаний проявляли более высокие защитные свойства 92,66 и 98,61% соответственно.

52

В результате проведенных исследований был выявлен наиболее эффективный ингибитор ОИКМ-9, введение которого позволило снизить коррозионную агрессивность водопроводной воды и защитить металл от коррозионного разрушения. Оптимальная концентрация данного ингибитора при которой был достигнут удовлетворительный защитный эффект составила 30 мг/л.

Таблица 9

Степень защиты Ст.3 разработанными ингибиторами при температуре 25⁰С

Ингибитор	С _{инг} , мг/л	K, (г/м ² *сут)	γ	Z, %
Фон (Ф-2)	-	1,43	-	-
ОИКМ-6	30	0,16	11,8	88,2
ОИКМ-7		0,27	19,16	80,84
ОИКМ-8		0,10	7,34	92,66
ОИКМ-9		0,02	1,39	98,61

Лабораторные исследования проверены и подтверждены в Ферганском

НПЗ и на предприятии «Сувокова» ПКП, а также получен акт внедрения по результатам испытания фосфорсодержащих олигомерных ингибиторов коррозии металлов в системах оборотного водоснабжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по докторской диссертации на тему «Синтез и физико-химические свойства олигомерных ингибиторов коррозии на основе N, P, S содержащих соединений» представлены следующие выводы:

1. Синтезирован ряд азот- и фосфорсодержащих аддуктов на основе фосфатов тиомочевина, мочевины, меламина и гексаметилендиамина и ингибиторы олигомерного типа на основе азотсодержащих органических соединений и фосфорной кислоты. Определены молекулярно-динамические и квантово-химические характеристики синтезированных соединений, установлен механизм ингибирования олигомерными соединениями и выявлены общие закономерности, присущие такого рода ингибиторам, что будет способствовать разработке новых подходов целенаправленного синтеза ингибиторов.

2. Показано, что такие олигомерные соединения как фосфат диметилломочевины (ОИКМ-8) проявляют эффект внутримолекулярного синергизма за счет различных функциональных групп, механизм адсорбции которых отличается тем, что приводит к образованию более плотного слоя ингибитора на поверхности металла и повышению их ингибирующего эффекта.

3. Кинетическими и термодинамическими исследованиями показано, что адсорбционные свойства ингибиторов олигомерного и низкомолекулярного типов отличаются, о чем свидетельствуют высокие значения степени заполнения поверхности электрода и константы адсорбционного равновесия

53

олигомерных ингибиторов, превышающие более четырех раз значения константы низкомолекулярных ингибиторов.

4. Проведено систематическое изучение двухкомпонентных ингибиторов на основе дигидрофосфата калия и найдено, что добавление второго компонента увеличивает их ингибирующее действие, из полученных результатов сделаны выводы о возможном механизме защитного действия двухкомпонентных ингибиторов, который включает в себя образование тонких защитных слоев весьма сложного состава, которые предотвращают появление язвенной коррозии.

5. Эффективность ингибитора диметилломеламина в агрессивных средах с повышением температуры вначале увеличивается, а после достижения определенной температуры эффективность не изменяется, что указывает на хемосорбционный механизм действия данного ингибитора, образующего прочные защитные слои на поверхности защищаемого металла.

6. Фосфаты диметилолмочевины и диметилолмеламина в различных pH средах образуют на поверхности стали защитные слои, которые существенно отличаются по составу и структуре от исходных образцов, выяснено, что фосфат диметилолмочевины и фосфат диметилолмеламина действуют как анионные ингибиторы и тормозят анодный процесс.

7. Олигомерные соединения ОИКМ-8 и ОИКМ-9 и их композиции имеют наиболее высокую эффективность, и они испытаны и внедрены на предприятиях Бекабадском металлургическом комбинате, АО «Навоийазот», ООО «Электр ускуна созлаш» и «Сувокова» ПКП а также УДП «Ферганский НПЗ».

ESHMAMATOVA NODIRA

**SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF
OLIGOMERIC INHIBITORS OF CORROSION ON THE BASE OF N,
P, S – CONTAINING COMPOUNDS**

02.00.04 – Physical chemistry
(chemical sciences)

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent -2016

55

The title of the doctoral dissertation has been is registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of 30.09.2014/B2014.5.K63

The doctoral dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of doctoral dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English) is available online ik-kimyo.nuu.uz and on the website of “ZiyoNET” information educational portal www.ziynet.uz.

Scientific consultant: Akbarov Khamdam

doctor of chemical sciences, professor

Official opponents: Sharipov Hasan

doctor of chemical sciences, professor

Guro Vitaliy

doctor of chemical sciences

Sidiqov Abdusalol

doctor of chemical sciences

Leading organization: Samarqand State university

The defense of the dissertation will take place on «__» _____ 2016 in «__» _____ at the meeting of Scientific council 14.07.2016.K.01.02.at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The doctoral dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under №__ (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has is distributed on «__» _____ 2016 year

Protocol at the register № _____ dated «__» _____ 2016 year

A. Raficov

Chairman of the Scientific Council for awarding
the scientific degree of Doctor of Sciences,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

D. Gafurova

Scientific Secretary of the Scientific Council for
awarding the scientific degree of Doctor of
Sciences, Doctor of Chemical Sciences

Kh. Sharipov

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degree of Doctor of
Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Actuality and demand of dissertation theme. Every year 10% of metals are destructed in result of corrosion rising owing chemical and electrochemical interactions with environment what has caned to financial waste amounting by millions of sums¹. The material for mordent technologies – alloys on the base of iron in great degree undergo to corrosion under action of air's oxygen, moisture and exide's of sulfur, nitrogen and other chemically- active compounds.

During years of Independence in Republic the great attention has been devoted to development of scientifically investigation in field of chemical industry production of new type of productions and their realization and at this some results by satisfaction of local market in import substituted chemical products. From this paint of view for protection of metal equipment working in water systems, in nets of water-supplying, oil-pressuring and oil chemical industries and also energetically installations problem is arised by using of new inhibitors obtained in the base of organic and oligomeric compounds and grate degree prolonging time of its explutations.

Carrying out of purpose investigation by increasing of quality of metals and their effective using is important un all world at this special attention is devoted to following tasks: using of water-soluble oligomeric and polymeric inhibitors fighting with salt-deposits, determination of optimal conditions as of inhibition of metals corrosion, synthesis of water-soluble inhibitors on the base of nitrogen and phosphorous- containing compounds effectively protecting black and non-ferrous metals from corrosion in deferent mediums, investigation of mechanisms of their action, determination of different physic-chemical particulates. Investigation by protection properties abovementioned inhibitors in results of their adsorption interaction with surface of metallic equipment at different temperatures and studying of mechanisms of their action are at presence time are actual tasks.

This dissertation work is oriented on realization of decision of president of Republic Uzbekistan PP-1442 from 15 december 2010 year year «About priorities of development of industry of Republic Uzbekistan in 2011-2015 years» and also decisions of Cabinet Ministers of Republic Uzbekistan from 09.12.1992 year «About protection of environment of Republic Uzbekistan», from 27.05.2013 year «About program of additions by protections of environment of Republic Uzbekistan on 2013-2017 years».

Conformity of research to priority directions of development of science and technologies of the Republic.

This work has been carried out according to the priority directions of the development of science and technology of the Republic of Uzbekistan under the Program VII. «Chemical technology and nanotechnology».

¹Подопригора А.А. Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации // Вестник Югорского государственного университета. -2011. - Вып. 4 (23). -С.105-112.

Review of international scientific researches by the dissertation theme.

²Scientifically investigation by elaboration of inhibition of metals corrosion have carried out in such world centers as Germany (Institute for Technical and Macromolecular Chemistry); USA (University of California, Max-Planck-Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry, University of Edinburgh), Rumania (Technical University of Cluj-Napoca), Russia (Moscow state institute of steel and alloys, Moscow Academy of thin chemical technology), Institute of General and Inorganic Chemistry.

There are attempts to bound inhibition ability of organic compounds with value of changing of effective energy of activation of corrosion process (Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Germany; University of Edinburgh, USA); now age of kinetics and mechanisms of solutions and passivation of metals and alloys in solutions with additions of inhibitors of organic and inorganic types has allowed to carry out purposeful synthesis of most effective structure (Technical University of Cluj-Napoca, Rumania); qualitative value of influence of nature of anions and in organic molecules with using of correlational ratios is base for purposeful selection of passivators and inhibitors of metals corrosion and alloys (Moscow State institute of steel and alloys, Russian); protection of metal from corrosion synthesis of organic compounds (Derjavinsk Technical state university Russian).

In world by protection of metals from corrosion by some priorital directions investigations: have been carried out including construction high-qualityes, effective inhibitors on the base of amine-containing compounds; decreasing of corrosion on steel surface and action of inhibitors in water medium; particulates of protection by compounds adsorbited on surface of metals decreasing catodical, anodic processes; influence of nature of medium and concentration of used inhibitors.

Degree of study of the problem. To elaboration of inhibitors of corrosion are devoted investigations both forming and native sciences. At present time the most elaborated are physic- chemical, electro-chemical and some others method in investigation of inhibitors of corrosion³, but with development of technologies demands to study mechanism of inhibitoral action of organic compounds on processes of corrosion and of steel have been increased. Question about inhibition by organic and phosphate compounds of last process are remain interesting and didn't investigated. It is necessary to carried to carried out complexes investigation based on new achievements of experimental technics what has allowed to synthesis high-effective inhibitoral composition.

Review of literature data has shown that many works (Y.R. Ewans, T.P. Hor, I.L Rozenfeld, R.P. Frankental, D. Brasher, K.Z. Schwabe, S.Z. Levin., Y. Korolev, V. Putilov) are devoted to electro-chemical methods of investigations where different materials were used as inhibitoral. Sciences of Uzbekistan such as

²Review of foreign scientific research on the subject of the thesis is prepared www.dissercat.com, <http://www.fundamental-research.ru> and other sources.

³Вагапов Р.К. Игошин Р.В., Кузнецов Ю.И., Цирюльникова Н.Б. Практика противокоррозионной защиты. М. 2009. №3. (53).-С.19-26.

R.S. Tillaev, G.A. Siganov, F.K. Kurbanov, A.T. Djalilov, V.P. Guro, Kh.I. Akbarov, A. Ikramov, D. Yusupov, Z.B. Tajikhodjaev and some others have introduced a great contribution by their scientifically investigations in dissection problem of protection of metals from corrosion and also synthesis of new chemical compounds using as inhibitors of corrosion⁴.

In spite of new fact of high effectively of phosphate inhibitors in different mediums⁵, the most investigation was carried out with pure phosphate or polyphosphate compounds in particular organic phosphate salts have been investigated but in insufficient degree. Works by using of inhibitors of corrosion for which characteristically presence of chemically active groups able to interact with ions of metals presenting in solvent have been developed.

In connection with toughening of demand to protection of environment by quantitative method of prognostication it was show low effectively of metals protection by individual chemical compounds what has limited circle of early known inhibitors. By this reason elaboration of ecologically safety and low toxically inhibitors is the most actual problem.

Connection of dissertation in vestigation with plans of science investigated works of high educational institution. The doctoral dissertation has been reflected in following projects: OT-F.3-151 «Polymers as bearers of biologically active compounds and inhibitors» (2007-2011), EF.7-1 «New generation of inhibitors of metals corrosion on the base of local raw materials» (2014-2015).

Aim of investigation. Construction inhibitors of oligomeric type which are a new class of compounds of effective inhibitoral protection metals from corrosion investigation and physic-chemical regulatory of different mediums by water soluble oligomer inhibitors.

For achievement of aim following **tasks of investigation** were formulated: synthesis of oligomer inhibitors of metals corrosion on the base of nitrogen, phosphorous and sulfa-containing compounds;

calculation of molecular-dynamical and quanta-chemical characteristics of above-mentioned compounds;

determination of mechanism of inhibition of metals corrosion by synthesized oligomer compounds in different phone solution;

determination of effectively of adducts and oligomer inhibitors on the base of different nitrogen-containing organic compounds and phosphorous acid by adsorption properties;

carrying out laboratorial tests of elaborated inhibitors in condition approximate to industrial and also industrial tests.

Objects investigation are nitrogen and phosphorous-containing adducts (phosphate of thioures, phosphate of urea, phosphate of melamine, phosphate of

⁴Останов У.Ю., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Акбаров Х.И., Холиков А.Ж. Ингибирование коррозии углеродистой стали добавками МАГ-1 и МАГ-2 в различных средах//Энциклопедический справочник. -М. 2009. -№4. -С. 31-32.

⁵Дорохова Е.А., Креис И.Б., Буркитбаева Б.Д. Адсорбция полифосфатов на стальном электроде // Вестник КазНУ. Сер.химия. 2002. -№5. -С.109-113.

59

hexamethylenediamine) and inhibitors of oligomeric type on base nitrogen containing organic compounds and phosphorous acid (phosphate of dimethylolhexamethylenediamine, dimethylol of urea, dimethylol melamine, phosphate of dimethylol urea, phosphate of dimethylol melamine) and also steel and some metals.

Subject investigation - synthesis adducts and inhibitors of oligomeric type on the base of organic compounds and phosphorous acid, determination of mechanism of inhibition and general regularities.

Methods of research. In work methods of polarization curves, polarization resistance, chronopotentiometer, gravimetrical, criaskopiya and also quant chemical, microscopically method and rentgenophlorence and IR-spectroscopy have been used.

Scientific novelty of dissertational research is concluded in following: for the first time nitrogen, phosphorous and sulfur containing adducts of thiourea, urea melamine and oligomeric type on the base of phosphorus acid have been synthesized;

mechanisms interactions and protections of metals by oligomer inhibitors; determination of optimal conditions of influence of concentration, temperature on corrosion current velocity of corrosion, degree of protection, coefficient of breaking, and also using of inhibitors for high effective protection; degree of filling of electrodes and constants of adsorption equilibrium of metals corrosion by different nitrogen containing, organic compounds and also by adducts on the base phosphorous acid and oligomer inhibitors have been determined by electrochemical and gravimetrical methods;

it was shown that synthesized oligomers have formed protective lowers on the steel surface which in great degree have distinguished by composition and structure from initial samples in different mediums.

Practical results of investigations are consisted in following: for the first time the method of obtain organically and oligomeric inhibitors of metals corrosion on the base of urea and methylamine has been elaborated; effective inhibitors phosphate of dimethylolures (OIKM-8) and phosphate of dimethylolmelamine (OIKM-9) were proposed. New compounds were tested in industrial conditions and recommended to introduction in industry; it is necessary to note that it all combination and changings of parameters at coring out of experiments investigated inhibitors have preserved of high protection properties.

Reliability of obtained results. Validity of scientifically positions and concisions didn't excite doubts be course they were determined on the base of using of

modern physic-chemical and quant-chemical method of investigation. Obtained experimental dates have allowed to explain mechanism of protection action of inhibitors.

Scientifically and practical value of results of research. Scientifically significance of obtained results of investigation has consisted in determination of mechanism of protection action synthesized inhibitors oligomeric type has promoted to further development of this scientifically trend.

60

Results of investigation have shown that oligomeric compounds and their composition have decreased corrosion process not only pure steel surface but and covered by corrosion deposits. It is important that oligomeric inhibitors have decreased of concentration of atomical hydrogen adsorbed by steel what has caused to decreasing of corrosion fragility of metals.

Realization of research results. Nitrogen and phosphorous containing oligomers have been tested as inhibitors of metals corrosion and it was shown that they have proved an effective protection of them in different aggressive mediums:

in was shown that oligomer compounds and their compositions have showed on corrosion process not only of pure steel surface but also on surface covered by corrosion deposits (10 June 2016 year certificate № 02/3966 AJ «Navoiyazot»). Phosphorous-containing compounds have provided of protection of metals from corrosion and have provided protection lowers on steel in heating circulating systems.

by synthesis of inhibitors of corrosion and determination of their effectively by defense of metals equipment in difference mediums have been carried at accordance of project EF. 7-1 by theme «New generation of inhibitors of metals corrosion on the base of local raw materials» (NUUZ, 2014-2015) for obtaining oligomeric of inhibitors (Committed on coordination of development of science and technology the reference FTK-0313/703, on 21 October 2016 year).

Approbation of results of investigation. The base results of the dissertation work are presented in materials of Republic and International scientifically practical conferences: «Compositional materials: structure, properties and using», «conferences of professor-teaching content of chemical faculty NUUZ (Tashkent, 2008-2015), «Chemistry and actual problems of chemical technology» (Urganch, 2011), «Actual problems of polymer chemistry» (Tashkent, 2011), «Decisions of actual problems of industrial enterprises and innovational technologies», (Karshi, 2013), «Ecologically-safe production of safety technologies» (Nukus, 2013), «Actual problems of analytical chemistry» (Termez, 2014), «Modern state and perspective of development of colloidal chemistry and nano-chemistry in Uzbekistan» (Tashkent, 2014), «Ingredients from local and secondary raw materials for obtain new compositional materials», scientifically-tech conf. «Composite» (Tashkent, 2012-2015), «Development of chemistry of natural compounds» (Tashkent, 2016); International, scientifically-technical conferences: «Modern technics and technologies of mining-metallurgical branch and ways of

their development» (Navoiy, 2010), International conferences «Green chemistry» (Samarkand, 2012), «Actual problems of science and education in field of natural and agricultural sciences» (Petropalovsk, 2012), 51-th International Scientific conference (MHCK-2013), «Resource and energy-saving ecologically harmless compositional materials», (Tashkent, 2013), «Actual problems of branches of chemical technology» (Buhara, 2015).

Publishes of investigation results. 30 articles on Research results have been published, 15 of them in journals recommended by the Higher Attestation Commission of Uzbekistan, 2-in international journals of main scientifically results of doctoral dissertation.

61

Structure and volume of dissertation. Dissertation is consistent from introduction, five chapters, conclusion, list of using literature and supplement. Volume of dissertation is consisted from 200 pages.

THE BASE CONTENT OF DISSERTATION

In introduction actuality and claiming of dissertation theme are based; aim and task are formulated; object and subject of investigation are reveal; corresponding of investigation to priorities trends of development of science and technologies of Republic of Uzbekistan is determined, scientifically novelty and practical results of investigation and trust worthiness of obtained results are presented, theoretical and practical value of obtained results is shown, list of introductions of obtained results and also data by published works and structure of dissertation are presented.

First chapter is devoted «**Basic ways of decreasing of metals corrosion with using of inhibitors**» in which the modern state of theory of corrosion of metals and tendency of development of methods of protection of metal against corrosion have been shown. On the base of data of scientifically-technical and patent information the state in field of elaboration and using of inhibitor of oligomeric type was analyzed. Principle of distribution of oil-products and containing in them aggressive compounds by fractions; types and zones corrosion destruction are presented. Analysis of literature data has allowed to base aim, tasks and choice of objects of investigation.

Data about used equipment and materials, description of conditions of oligomers synthesis and methods of coring out experiments are shown in second chapter «**Obtain of adducts, synthesis of oligomeric inhibitors and methods of investigation**». Nitrogen and phosphorus-containing salts, inhibitor of metals corrosion (IKM); oligomeric inhibitor of metals corrosion (OIKM) are objects of this investigation which are presented in table-1.

Table-1

Characteristics of organically and oligomeric inhibitors

№	Inhibitor	Molecular mass	Name of inhibitor
---	-----------	----------------	-------------------

inhibition properties of this type of inhibitors at acid corrosion of metallic surfaces.

In second part of third chapter «**Investigation of inhibition mechanism of corrosion of steel and affectivity of elaborated inhibitors by electrochemical and gravimetric methods in model systems**» results of investigation of mechanism of corrosion inhibition of metals are presented. From literature it is known that urea and thiourea have possessed by weak inhibition effect in acid and neutral mediums. At their using jointly with KJ degree of protection has increased in acid medium before 60% and in neutral medium before 72% but with increasing of temperature protective properties of these compounds have decreased. Also it is necessary to note deterioration of metal plasticity at using of these inhibitors. For comparison with literature data initial compounds: thiourea, urea, hexamethylenediamine and melamine have been investigated in neutral medium by gravimetric methods and obtained results are presented in table-2.

Inhibitors on neutral medium at 25°C and durations 360 and 720 hours of tests have shown low protective effect what is conformed with literature data. In accordance with this adducts and oligomers of above-mentioned inhibitors have been synthesized. In process of corrosion potentials of cathode and anodic parts on the steel surface aren't constant; the polarization was appeared owing to which approach of potentials of cathode and anodic parts was carried out and also the corrosion current decreased.

On the fig. 2 (a,b) results of investigation of kinetics of electrode processes and polarization of measurements of corrosion process of steel electrode at different temperatures are presented from which it is results shown that value of

64

stationary potential of corrosion. Is constant relatedly of normal electrode in the phone solution and is equal -0,780 V at 50°C.

Table-2

Influence of duration of corrosion tests on effectively protection of St-3 in phone solution Ph-2 at pH=6,4 and temperature 25°C

Inhibitor	C _{ing} , mg/l	360 hours		720 hours	
		K, g/(m ² / 24 hours)	Z, %	K, g/(m ² / 24hours)	Z, %
Phone	20	34,50	-	56,67	-
Thiourea		10,75	68,84	18,71	66,98
Urea		11,72	66,02	17,63	68,92
GMDA		10,78	68,75	16,69	70,54
Melamine		10,54	69,44	17,01	69,98

At addition of inhibitor IKM-4 in phone electrolyte the value of the corrosion

potential has increased to -0,620 V and also it was noted displacement of polarization curves on 160 mV and in case of inhibitor OIKM-9 on 260 mV in side of more positive values. Such effect can be explaining by formation on the surface of steel of wine adsorption lager from phosphate of hexamethylendiamine, salts of phosphate of dimethylol hexamethylendiamine, phosphate of dimethylol urea and salts of phosphate-melaminformaldehyde oligomers which have blockade of steel surface and have decreased of rate of its corrosion destruction. Simultaneously with changing of corrosion current what has indicated on the missing mechanism of action in inhibitors.

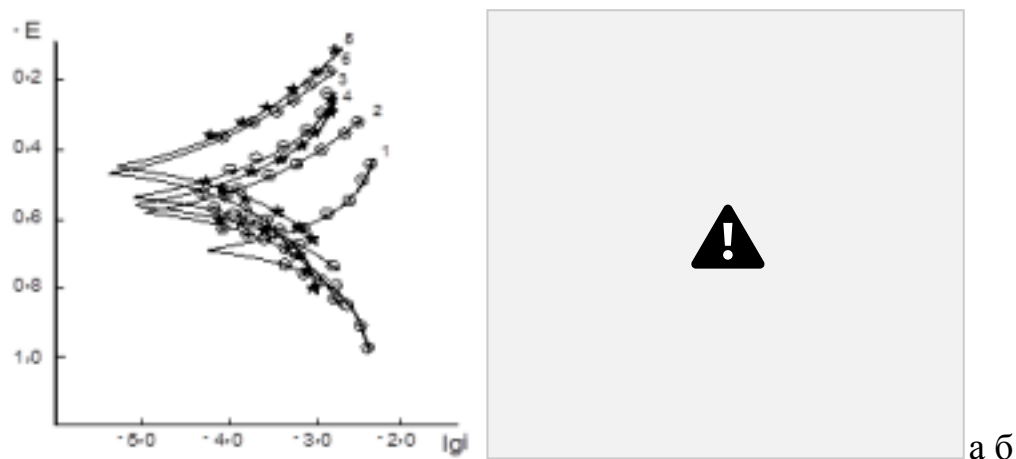


Fig. 2 Polarization curves of the steel electrode in phone solution ph-1 (1) and also in the presence of solutions of oligomer inhibitors ($C_{inh}=20; 30$ mg/l.): IKM-4 (2); OIKM-5 (3); OIKM-6 (4); OIKM-8 (5); OIKM-9 (6) at 25 (a) and 50°C (b).

Results of calculations of values of stationary potential (E_{st}), corrosion current (i_c), coefficient of braking (γ), protection degree (Z) and relative stationary deviation at different temperatures are presented in table 3. It is shown that solutions of oligomeric inhibitors OIKM-8 and OIKM-9 at small investigated

65

concentration are effective and have the protection degree from 99,56 to 99,64% and 99,61 to 99,76 %, $C=20$ and 30 mg/l.

Table 3

Results of electrochemical determination of degree of protective action of oligomer inhibitors ($T=80^{\circ}\text{C}$) in phone solution Ph-1 ($\text{pH}=5,3$) at their different concentrations

Inhibitors	C_{inh} , mg/l	$-E_{st}$, B	i_c , mA/SM^2	γ	Z , %
Ph-1	0	0,820	607,53	—	—
IKM-1	20	0,740	75,76	8,02	87,53

IKM-2		0,730	61,12	9,94	89,94
IKM-3		0,730	63,91	9,51	89,48
IKM-4		0,610	26,00	23,36	95,72
OIKM-5		0,570	17,38	34,97	97,14
OIKM-6		0,580	13,24	45,87	97,82
OIKM-7		0,610	77,58	7,82	87,23
OIKM-8		0,520	2,67	227,27	99,56
OIKM-9		0,490	2,19	277,78	99,64
IKM-1	30	0,750	38,21	15,90	93,71
IKM-2		0,730	30,62	19,84	94,96
IKM-3		0,740	33,60	18,08	94,47
IKM-4		0,630	25,33	23,98	95,83
OIKM-5		0,560	15,07	40,32	97,52
OIKM-6		0,570	10,69	56,82	98,24
OIKM-7		0,620	63,94	9,50	89,47
OIKM-8		0,530	2,37	256,41	99,61
OIKM-9		0,530	1,46	416,67	99,76
NALKO	20	0,530	52,44	7,73	87,06

It is necessary to note that by him self increasing of corrosion rate with increasing of temperature can't be proof that during of experiments part of active of metal surface was increased. High rates of corrosion have observed in some cases also from passive state. Information about state of steel surface during corrosion tests is very importance becource passivators are effective only in case of low rates of corrosion from passive state. About state of surface of samples, it is possible to judge by value of the electrode potential. From investigated compounds inhibitors OIKM-7 has a bowers protection effect 87,23% and 89,47% at it's concentration 20 and 30 mg/l at temperature 80°C in phone solution Ph-1. With increasing temperature its inhibition effect has increased and chemo sorption bonds between its molecules and metal surface also were increased. Inhibition proportional of this oligomeric inhibitor are corrected with it's structural particulates. Electronic density on atoms of functional groups which are reaction centers has influenced of the strong of forming adsorption bonds. With increasing of temperature it's protection properties are preserved that is this inhibitor has

actioner by chemisorption mechanism and has formed especially strong protection layer. To corrosion tests some chronopotenciometrical determinations were carried out. Measuring's of electrode potential in time in different phone solutions depending on temperature in presence of ions PO_3^- , CO and NH_2 have shown that without other influences the potential of steel with time has shown tendency to ennoblement (fig.3 a, b).

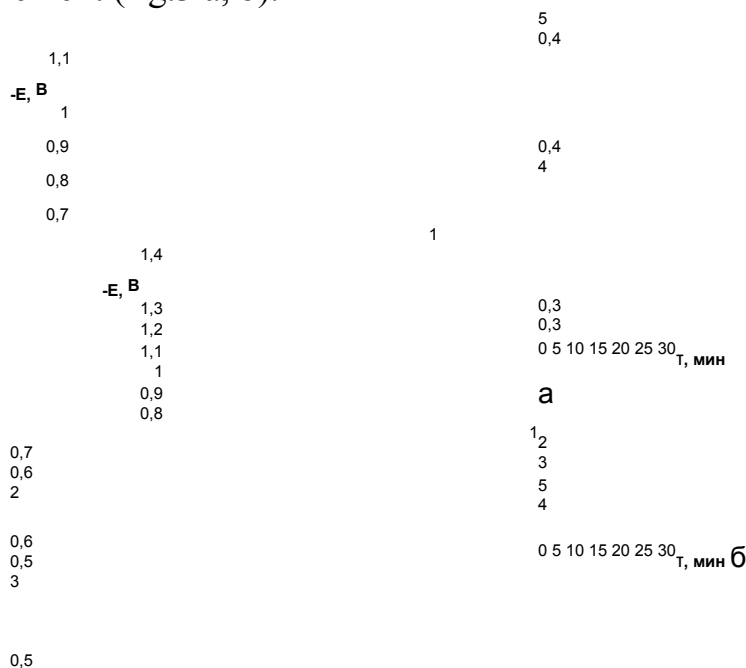


Fig.3. Chronopotenciometrical curves of steel electrode in phone solution Ph-1 (1) and in the presence of inhibitors IKM-4 (2); OIKM-5 (3); OIKM-8 (4) and OIKM 9 (5) at 25 °C (a) and 50°C (b); exposition time 30 min and concentration on inhibitors 20 mg/l.

In phone solutions Ph-1 the measuring's of electrode potential through every 5 min. during 30 minutes of sample exposition were carried out. According to experimental data fig. 3 a inhibitors OIKM-8 and OIKM-9 have the most ennoblement action on the corrosion potential of steel at 25°C during first 5 min. Addition of IKM-4 have activated the steel surface in small degree and additions of OIKM-8 and OIKM-9 passivity the steel surface.

The constant value of corrosion potential of electrode was achieved after 30 min exposition in investigated solution. Long chronopotenciometrical tests 0,5 hours have witnessed about preservation of base tendencies of depended $E=f(\tau)$ during of all experiment. Compositions on the base of OIKM-8 and OIKM-9 have shown the best protective properties. With changing of temperature of aggressive medium to 50°C the qualitative picture of influence of inhibitors additions on the value of the corrosion potential in first moment of time didn't changed (fig.3,b). It is necessary to note the weak dependence of electrode potential during 0,5 h. of tests and thus are more effective inhibitors of OIKM-8 and OIKM-9.

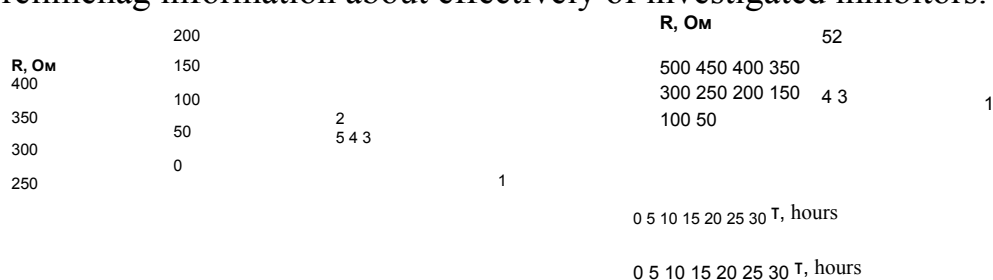
Influence of oligomers and their compositions with some other inhibitors on

the rate of steel corrosion was determined by method of polarization resistance. Results of measuring's of the polarization resistance of steel zond in weak-acid medium (Ph-1) and also in the presence of such inhibitors as IKM-2; IKM-3 and oligomer inhibitors OIKM-8 and OIKM-9 are presented in fig.4 as example.

It is shown from the fig.4 that introduction in phone solution of individual inhibitors has increased the polarization resistance and at introduction of oligomer inhibitors it's value has increased in more degree. Such results have indicated on

67

the shape brack of the electro-chemical process and have allowed to obtain prelinenag information about effectively of investigated inhibitors.



a b

Fig.4. Curves of the polarization resistance of steel electrode in phone solution (1) and also in the presence of inhibitors ($C_{inh}=20$ mg/l): IKM-2 (2); IKM 3 (3); OIKM-8 (4); OIKM-9 (5); at temperature 25°C; Ph-1 (a) and Ph-3 (b).

In solution of phone Ph-1 and Ph-3 (Fig-4, curve 1, *a* and *b*) the integral value of the polarization resistance (R) during experiment equaled 120 and 302 Ohm/sm². In phone solution in the presence inhibitor OIKM-8 R=367 and 493 Ohm/sm² at temperature 25°C correspondently.

Thus it is possible to affirm that participation on the steel surface the protective film consisting from nitrogen- and phosphorous-containing complexes in the presence of investigated inhibitors has carried out under action of corrosion processes and has correlated with intensity of corrosion what has caused by higher effectively of above-mentioned inhibitors.

Synergetic effect of some organic compounds is bounded with formation of destruction products one of which is an organically cation and other-anion. Main point of this effect is caused by introduction in inhibitor molecule one or two functional groups with heteroatom differing by value and sigh of charge from atom presented in inhibitor molecule. This one group can be considered as cation and other - anions. Substances containing -NH₂ and -OH; -NH₂ and -H₂PO₃; -NH₂ and -COOH groups can be examples of such type of inhibitors. At adsorption of these inhibitors part of their molecules has adsorbited by one type of group (for example, by amino - group) and other part -by other type of group (for example, by oxy-group). Owing to this it is observed decreasing of farces of repulsion and formation

of more film of inhibitor on the surface of steel. By such mechanism inhibitor phosphate dimethylolurea has acted and at this its high effectivity also is caused by innemolecular synergism.

Phosphates of dimethylolurea are inhibitors and they have broken anodic process of dissolution steel owing to formation of protective films consisting from hard-soluble products formed owing to interaction of inhibitors molecules with ions of metal passing in solution. The structure of such films can be presented by following scheme:

68

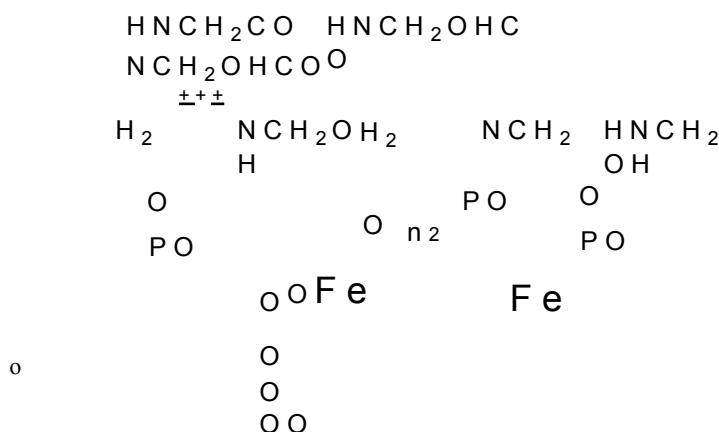


Table 4

Results of the gravimetrical determination (St-3) of protective degree of different inhibitors ($C_{inh}=20$ mg/l) in phone solution 3%NaCl+5%Na₂CO₃ (pH=8,6) at different temperatures

Inhibitors	Temperatur e, °C	360 hours			720 hours		
		K, g/(m ² / 24hour s)	γ	Z, %	K, g/(m ² / 24hour s)	γ	Z, %
Phone	50	131,73	-	-	103,07	-	-
IKM-1		8,81	14,95	93,31	3,92	26,32	96,20
IKM-2		16,93	7,78	87,15	11,10	9,29	89,23
IKM-3		9,55	13,79	92,75	6,60	15,63	93,60
IKM-4		6,28	20,96	95,23	4,14	24,88	95,98
OIKM-5		4,24	31,06	96,78	3,09	33,33	97,00
OIKM-6		3,65	36,10	97,23	1,52	68,03	98,53
OIKM-7		13,04	10,10	90,10	10,25	10,06	90,06
OIKM-8		5,01	26,32	96,20	2,44	42,19	97,63
OIKM-9		1,53	86,21	98,84	0,96	107,53	99,07

NALKO		12,81	9,23	89,16	12,53	9,43	89,40
Phone	80	272,43	-	-	243,72	-	-
IKM-1		14,98	18,18	94,50	13,31	18,32	94,54
IKM-2		38,11	7,15	86,01	39,92	6,11	83,62
IKM-3		29,50	9,23	89,17	44,65	5,46	81,68
IKM-4		12,91	21,10	95,26	9,75	25,00	96,00
OIKM-5		5,97	45,66	97,81	4,27	57,14	98,25
OIKM-6		7,36	37,04	97,30	6,17	39,53	97,47
OIKM-7		18,88	14,43	93,07	18,62	13,09	92,36
OIKM-8		3,51	77,52	98,71	2,27	107,53	99,07
OIKM-9		2,89	94,34	98,94	1,39	175,44	99,43
NALKO		38,93	6,99	85,71	30,27	8,05	87,58

Gravimetric corrosion investigations have shown (table 4) that in stationary conditions addition of solution of inhibitor IKM-3 with concentration 20 mg/l has caused to decreasing of corrosion rate of steel in comparison with phone (Ph-3) in 15,63 time and has provided the degree of protection to 93,60%. At addition of inhibitor OIKM-9 the rate of corrosion of steel has decreased in 107,53 time and at this the degree of protection was 99,07%. In result of carrying out investigation the

69

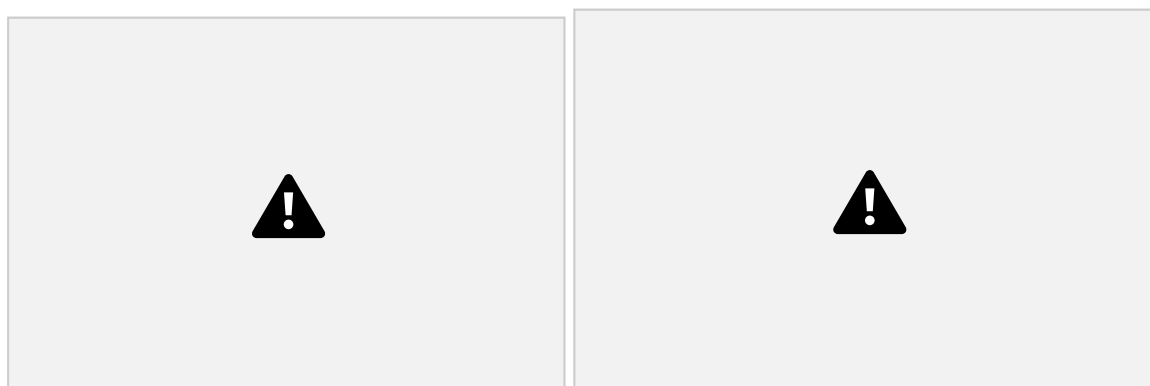
most effective inhibitors OIKM-8 and OIKM-9 were determined. Introduction of them has allowed to decrease a corrosions aggressive of Ph-2 and to protect steel St-3 from corrosion destruction on 98-99%. The optimal concentration of these inhibitors was equaled 20 mg/l (table-4).

Role of phosphor-containing organic and oligomer compounds can be explained by fact that they have formed on surface of metal thin layers. Effectively of action of inhibitors is depended in great degree on temperature and their composition, for example inhibitor OIKM-7 at 50 and 80°C has a protection degree 90,06 and 92,36% correspondently. It's protection properties are displayed more degree at higher temperatures owing to adsorption interactions with metal and at this it has acted by chemo sorption mechanism and has formed especially strength protection layers. Molecules of inhibitor chemisorbed owing to non-coupling electrons of heteroatoms and effect of synergism at this is explained by formation of covalent bonds. At adsorption of cations and anions electrostatic forces of attraction between them are formed what has carried out to condense of forming layers.

In third part of third chapter «**Investigation of adsorption ability of investigated inhibitors on the surface of metals**» it was shown that in process of electro chemical corrosion with participation low-molecular and oligomeric inhibitors in result of interaction with metal surface the outer surface of adsorption layer is charged negatively and inner surface-positively. Equinity of the adsorbed compound dated to unit of surface has depended on temperature of medium and concentration of adsorbate in liquid phase. At this it is counted that adsorbited organic as also inorganic inhibitors according to literature data a fully are took out from sphere of anodic reaction the part of surface of metal which is occupied by inhibitor. These suppositions were used at calculation of degree of filling of metal surface at caring out of electro-chemical process of corrosion. Obtained data by dependent of adsorption oligomer inhibitors an their concentration in solution on steel in range of high degree of filling are described by isotherm which is characterized for formation of monolayer. On the figures 5 *a, b* dependence of filling degree of steel surface from inhibitor concentration at different phones is presented from which it is shown that values θ , obtained on the base of volumetrically measuring's at inhibitor concentration 20 mg/l are wery similar between themselves, but values obtained at inhibitor concentration 10 mg/l have differed in high degree.

By type of adsorption isotherm, it is possible to about adsorption characteristics of inhibitors. By method of straightening of plots $\theta=f(C_{inh})$ with using corresponding functional nets in the first concentration range of additions it was determined that adsorption of inhibitors has described by isotherm of typical for homogeneous surface of adsorbent (fig. 5).

70



a b

Fig 5 Depends of the degree of fellness of steel surface on concentration of different investigation inhibitors: OIKM-6 (1); OIKM-8 (2); OIKM-9 (3); IKM-2 (4); IKM-1 (5); IKM-3 (6) at pH=6,4 (a) and pH=8,6 (b); T=80°C.

Values for the filling degree and the constant of adsorption equilibrium of different inhibitors in phone solution Ph-3 ($C_{inh.}=20$ mg/l)

Inhibitor	Temperature, °C	K	Θ	B
IKM-1	50	3,92	0,96	1,20
IKM-2		11,10	0,89	0,40
IKM-3		6,60	0,94	0,78
IKM-4		4,14	0,96	1,20
OIKM-5		3,09	0,97	1,62
OIKM-6		1,52	0,99	4,95
OIKM-7		10,25	0,90	0,45
OIKM-8		2,44	0,98	2,45
OIKM-9		0,96	0,99	4,95
IKM-1	80	13,31	0,95	0,95
IKM-2		39,92	0,84	0,26
IKM-3		44,65	0,82	0,23
IKM-4		9,75	0,96	1,20
OIKM-5		4,27	0,98	2,45
OIKM-6		6,17	0,97	1,62
OIKM-7		18,62	0,92	0,58
OIKM-8		2,27	0,99	4,95
OIKM-9		1,39	0,99	4,95

On the base of data by degree of filling of metallic surface by inhibitors isotherm of adsorption was determined character of which has allowed to obtain information about properties of adsorbited compounds. From table 5 it is shown that degree of filling of metallic surface by inhibitor OIKM-7 has increased from 0,90 to 0,92; the constant of adsorptional equilibrium has champed from 0,45 to 0,58. At adsorption of amino-containing compounds the strangest of repulsion are prevailed what has carried out to decreasing of values of the constant of the adsorption equilibrium in comparison with nitrogen and phosphorous-containing

potential of ionization high negative charge on nitrogen atom of active center and more positive charge on hydrogen atom in puritanical form must be the best inhibitors owing to formation of strength coordinated or hydrogen bonds with metallic surface. Gravimetrical investigation have shown (table 4) that rate of corrosion (K) of steel electrode has a lowest values in the presence of nitrogen and phosphorous-containing oligomer inhibitors at their concentration 20 mg/l. At phosphorous-containing oligomer inhibitors values of degree of filling of electrode surface by monomolecular layer the highest what has been confirmed also by calculations of the constant of adsorption equilibrium (B) in dependence on an chemical structure of inhibitors which in 3-5 time has prevailed its value obtained at other concentration of inhibitors. The high protection properties of oligomer inhibitors can be explaining by formation of hard-soluble compounds on corroiated surface and preceding stage-adsorption of oligomeric molecules of inhibitors on metallic surface. These results are conformation of above-shown mechanism of protection action of these inhibitors.

It is necessary to note that at all changings of parameters in choose range of experiments oligomeric inhibitor OIKM-8 has preserved high protection properties. Energy of activation is connected with degree of screening of electrode surface and has given information about mechanism of protection action of inhibitors and kinetics of corrosion process. Obtained results have shown that adsorption of oligomeric inhibitors has champed rate constant of reaction and also charge of surface. Difference in degree of filling of surface by phosphorous containing oligomeric inhibitors calculated from kinetics characteristics and by data measures are connected with process of adsorption. Also on value of coefficient of braking not only temperature and concentration of inhibitor are influenced but also its composition.

The fourth chapter of the dissertation titled «**Structure of adsorbntional layers of inhibitors of corrosion in different mediums**», comparative results of investigation of inhibitors properties salts of phosphate tiourea and phosphate urea with oligomeric compounds are presented which have shown that their protection effect has caused by formation of adsorption layers on surface of metal. On the surface of steel samples at their protection by inhibitors IKM-1 and IKM-2 in water systems the protective film has formed consisting from complexes with cations of iron. Important factor influencing on the effectively of inhibitors is surface configuration of inhibitors molecules determining the area of inhibited surface of steel.

Protection of metals from corrosion by inhibitors is bonded by chemical adsorption of their molecules including the changing of charge of adsorbing compounds and also by transfer of it from one phase to other. By this reason the special importance is an molecular structure of inhibitors molecules. IR spectroscopic investigation was carried out of synthesized nitrogen and phosphorous-containing low-molecular and oligomer inhibitors. Hydrocarbon radical having by hydropholical properties are oriented in side of aggressive medium have water molecules and corrosion-active particles from

surface of metal and also in addition have scented and increased block of metal surface. Role of phosphates can be explaining by formation on etal surface thin lagers in composition of which there are ions of protective metal. Oligomer phosphorous-containing inhibitors are more effective owing to formation of don't soluble complexes. Addition in water of organic inhibitors has decreased corrosion of metals and tendency of water to scum-formation. It is proposed that inhibition action by relation to some metals has the most degree for inhibitors containing such functional groups as -NH_2 , =NH , CN , N=O . In case inhibitor adsorption phosphate thiocarbamide (IKM-1) is possible through amino-groups having no divided electronic pairs. In process of inhibition also no reduced molecules of thiocarbamide have participated forming adsorbed film on the surface of steel owing to formation of bonds between atoms of sulfur and iron.

Thus activity of molecules of these inhibitors of corrosion is caused by presence of two adsorption-active centers and also by adsorption of products of their destruction. IR- spectrums have shown that length of chain of alkyl radical in structure of inhibitor has an important influence on its protective action and important role in phase at formation of protective film what has conformed with rule of adsorption dissolution of compound in water is decreased with increasing of its chain length.

In circulating systems for fight with corrosion it is possible to use oligomer inhibitors, which have promoted to deposit of different crystalal lagers and have averted appearance of ulcerous corrosion. Value of pH it is necessary to support on level 6,5-7,0 or several lower. On the base of obtained data of corrosion tests it was determined that in water with increasing salts containing not only concentration of aggressive anions such as (ClO^- , SO_4^{2-}) but also cations of Ca^{2+} and Mg^{2+} promoting to formation on the surface of steel a protective films and decreasing of the corrosion aggressively has carried out.

Inner-molecular synergism and high effectively of two component inhibitors OIKM-7+ KH_2PO_4 can be explain by presence of such functional groups as -NH_2 and -OH , -NH_2 and $\text{-H}_2\text{PO}_3$, -NH_2 and -COOH . It was shown that two-component inhibitors have a high effectively by breaking of process of dissolution of metals in different systems. By this reason mixture of dimethylol-melamine with KH_2PO_4 can be used also as inhibitors of scale formation. Anticorrosion protection by such inhibitors consists in formation of low-soluble compounds which are entered in composition of corrosion deposits what is caused to their condensation and low permeability for corrosion active reagents. Then adsorption processes have carried out which have caused to slowing of growing of phosphate layers owing to which it became less porous, more thin and its protection properties were increased. From table 6 it is shown that dimethylolmelamine with KH_2PO_4 weak acid mediums has a degree of protection from 93,26до 99,54%. With increasing of inhibitor concentration, it became was effective. Its molecules have adsorbed on metal surface what has carried out to decreasing of forces of repulsion between molecules on surface and promote to formation of more density film from inhibitor

molecules.

73

Table 6

Influence of duration of corrosion tests on the effectivity of St-3 protection by inhibitor OIKM-7+KH₂PO₄ in phone solution Ph-1 pH=5,3 temperature 25°C

C _{inh} , mg/l	360 hours		720 hours	
	K, g/(m ² 24 h)	Z, %	K, g/(m ² 24 h)	Z, %
0	216,09	-	172,64	-
10	10,61	94,18	10,58	93,26
20	5,97	97,81	4,29	98,27
30	2,84	98,64	1,38	99,54
40	5,21	98,29	3,07	99,15
50	3,52	98,71	2,29	99,06

Thus if metal surface at its protection by two-component inhibitors in water solutions the protective film is formed consisting from complexes with cations of Fe. As shown from table 6, solutions of two-components including OIKM 7+KH₂PO₄ at temperatures 25°C are effective for protection of St.3 and its degree of protection equaled 99,54%.

Effectively of action by inhibitor OIKM-7 is depended on temperature. With increasing temperature from 50 to 80°C using of this inhibitor in combination with KH₂PO₄ that as two-component inhibitor it's protection properties were increased with increasing temperature in investigated change.

Investigations by determination of combined action inhibitors and finding of their more effective mixtures. Second component of inhibitor KH₂PO₄ has promoted to formation of insoluble compounds which are stable in weak acid and neutral mediums and with increasing of tests duration more high protective effects have been absorbed. Advanced of second component KH₂PO₄ consists in fact that it has provided protection properties at corrosion of metals in different aggressive mediums. Oligomer compounds in combination with KH₂PO₄ were tested as two component inhibitors and they were founded very effective in neutral, weak-acid and weak-base mediums.

In fifth chapter «Investigation of effective of inhibitor in industrial conditions» possibility their using as inhibitors of corrosion of different metals (steel-3, copper, aluminum, brass) in circulating waters and in systems of cooling

weethnising of which are acts of tests obtained from Becabod metallurgical combination; AJ «Navoiyazot», OOO «Elektr uskuna sozlash» and also by acts introduction in «Suvoqova» PKP; UDP «Fergana NPZ».

Presence in products of corrosion-active compounds is created the actual problem of protection of metals from inner corrosion. Anticorrosion treatment transporting product by in inhibitors is important tasks of protection of steel and metallic pipes of different purpose from inner corrosion. In Dissertation work results by investigation of mechanism of protection action by nitrogen and phosphorous inhibitors on the base of H_3PO_4 and also oligomers and also some phosphorous-containing adducts.

Table7

Degree of St.3 by elaborated inhibitors in neutral system at temperature 80°C

Inhibitor	C_{inh} , mg/l	K , g/(m ² 24 h)	γ	Z , %
Phone (pH=6,4)	-	0,5500	-	-
IKM-1	10	0,0757	7,26	86,23
IKM-2		0,0851	6,46	84,52
IKM-3		0,0692	7,94	87,41
IKM-4		0,1310	4,20	76,18
OIKM-5		0,1125	4,89	79,54
OIKM-6		0,1037	5,31	81,15
OIKM-7		0,0877	6,27	84,06
OIKM-8		0,0275	20,00	95,00
OIKM-9		0,0254	21,65	95,38
IKM-1	20	0,0326	16,86	94,07
IKM-2		0,0327	16,81	94,05
IKM-3		0,0327	16,81	94,05
IKM-4		0,0337	16,31	93,87
OIKM-5		0,0524	10,50	90,48
OIKM-6		0,0541	10,16	90,16

OIKM-7		0,0686	8,02	87,53
OIKM-8		0,0273	20,12	95,03
OIKM-9		0,0249	22,08	95,47

Phosphorous-containing oligomers as inhibitors of metals corrosion have able to provide effective protection in different aggressive mediums. Results of visual observations have shown that at absence of nitrogen and phosphorous – containing adducts and oligomeric salts steel has been undergone to corrosion locally. Already through 20-24 hours after placing samples of steel in solution in their surface separate seats of corrosion as spots have been appended. In presence of additions of oligomeric inhibitors on the surface of steel samples it was noted formation of device films. Investigated inhibitor IKM-1 at is concentration 20 mg/l by results tests 15 sutoks in neutral medium has displayed the high protection properties degree of protection 94,07% and in case of using inhibitor IKM-3 degree of protection was equaled 94,05% (table 7). Gravimetrical investigation have shown that in stationary conditions addition of solution OIKM-7 has carried out to decreasing of corrosion rate of steal in comparison with phone in 6–8 times what was corresponded to degree of protection from 84,06 to 87,53%.

Effectively of complex-formatting properties of reagent was investigated by medelation in laboratorial conditions of process of salts formation hardness and optimizing compositions of inhibitors of scum-formation in dependence on chemical compositions circulating water. On the base of results of carrying out investigations expediency of using compositions complex – formatting reagents and oligomers was based. In practical aim obtained result will be used at

75

elaboration compositions of inhibitors of scum–formation for complex protection circulating waters in some concrete industrial conditions.

Analysis of data of table 8 obtained by method rentgenophluorescental spectrometry on the device «Niton XI 3t 900», has shown that chemical composition of different metals has corresponded to demands.

Table 8

Results of rentgenophluorescental spectrometrical determination of chemical composition of different metals before and after corrosion tests in the presence of inhibitor OIKM-8

Content of elements, mass %									
	C	Si	Mn	P	Zn	Ni	Cu	Fe	Al
Steel-3	0,20	0,15	0,50	0,04	-	0,20	0,20	98,60	-
Steel-3+OIKM-8	0,75	0,15	0,47	0,45	-	0,20	0,21	97,62	-

Aluminum	-	6,8	0,12	-	0,04	0,01	2,30	0,28	90,14
Aluminum+OIKM-8	0,73	6,06	0,04	0,58	0,19	0,012	2,23	1,07	88,92
Copper	-	-	0,02	-	-	0,03	99,51	0,08	-
Copper+OIKM-8	0,28	-	0,02	0,18	-	0,03	99,24	0,06	-
Brass	-	0,78	-	-	37,01	-	61,62	-	-
Brass+OIKM-8	-	0,52	-	17,5 4	25,22	-	55,69	0,06	-

Results of tests have shown that in the presence of oligomer inhibitor OIKM 8 composition of investigated metals was changed owing to adsorption of this inhibitor on their surface. Composition of metal is enriched by phosphorous. In result of adsorption of inhibitor, the rate of corrosion has decreased in 30-40 times.

Such investigated phosphorous-containing oligomeric inhibitors have shown high effectively of decreasing of progress of steel dissolution in weak-acid and neutral mediums. Distinctive properties of these inhibitors are their low optimal concentration, cheapeners, universal and albescence of toxically. They also have provided maintenance of busicality which in necessary for protection of metals from corrosion and have preserved of protected layers on steal in circulating system.

Characteristics of inhibitors were on enterprises OOO «Elektr uskuna sozlash». Tests were carried out and obtain results were comparison with data of gravimetrical method which has shown that in stationary conditions addition of solution of oligomeric inhibitors OIKM-6 and OIKM-7 was carried out to decreasing of rate corrosion of steel what corresponded to degree of protection 88,2 and 80,84% oligomer inhibitors of corrosion OIKM-8 and OIKM-9 at their concentration 30 mg/l have higher protective properties degree of protection 92,66 and 98,61% correspondently.

In result of carrying out investigation the most effective inhibitor OIKM-9 has been revealed. With help of it has allowed to decrease corrosion aggressively of water and to protect metal from corrosion destrutions. Optimal concentration of this inhibitor was equaled 30 mg/l and at this sufficient protective effect was reached.

Table 9

Degree of protection St-3 by elaborated inhibitors at temperature 25°C

Inhibitor	C_{inh} , mg/l	K , g/(m ² 24 h)	γ	Z , %
Phone(Ph-2)	-	1,43	-	-

OIKM-6	30	0,16	11,8	88,2
OIKM-7		0,27	19,16	80,84
OIKM-8		0,10	7,34	92,66
OIKM-9		0,02	1,39	98,61

Laboratorial investigations of elaborated inhibitors were carried out in «Fergana» NPZ and on outerprizes «Suvoqova» PKP and also act of introduction by results of tests phosphorous-containing oligomer inhibitors of metals corrosion in systems circulating water supply was obtaining.

CONCLUSIONS

The following conclusions on doctoral dissertation «Synthesis and physic chemical properties of oligomeric inhibitors of corrosion on the base of N, P, S containing compounds» are represented:

1. Number of nitrogen and phosphorous –containing adducts on the base of phosphates of thiourea, urea, melamine and hexamethylenediamine and also inhibitors of oligomeric type on the base of nitrogen containing organic compounds and phosphoric acid have been synthesized. Molecular dynamical and quantum chemical characteristics of synthesized compounds were determined, mechanism of inhibition by oligomeric compounds was established and general regularities inheriting to such inhibitors were determined what will promoted to elaboration of new approaches of purposeful synthesis of inhibitors.

2. It was shown that such oligomeric compounds as phosphate of dimethylourea (OIKM-8) have displayed effect of inner molecular synergism owing to presence of different functional groups and mechanism of their adsorption is differed by fact of formation of more compact layers of inhibitors on the surf are of metal and correspondely increasing their inhibition effect.

3. By using kinetics and thermodynamically investigation it was shown that adsorption properties of inhibitors of oligomeric and low-molecular type have different about what high values of filling degree of electrode surface and constants of adsorption equilibrium are witnessed. Constant of equilibrium in 4 time is higher it's value of low-molecular inhibitors.

4. Systematical studying of two component inhibitors on the base of dihydrophosphate of potassium was carried out and it was found that addition of second component has increased their inhibitional action, from obtained results conclusion have been mode about passible mechanism of their protective action which has included formation of thin layers of complex composition preventing appearance of ulcerous corrosion.

5. Effectively of inhibitor dimetilolmelamin in aggressive mediums with increasing temperature has increased before achieving definite temperature after which it didn't changed what has indicated on chemo-sorption mechanisms of action of this inhibitor forming strong protective layers on the surface of protective metal.

6. Phosphates dimethylolurea and dimethylolmelamine in mediums with different values of pH have formed on the steel surface protective layers which differed by composition and structure from initial samples, it was determined that their compounds were acted as anionical inhibitors with braking of anodic process.

7. Oligomeric inhibitors of OIKM-8 and OIKM-9 and composition on their base have demonstrated the highest effectively and they were tested Becabod metallurgical combination, AJ «Navoiyazot», OOO «Elektr uskuna sozlash» and «Suvoqova» of PKP and also UDP «Fergana» NPZ.

Эълон қилинган ишлар рўйхати**Список опубликованных работ****List of published works****I бўлим (I часть; I part)**

1. Эшмаматова Н.Б., Холиқов А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Асилбекова Ж.А. Количественная оценка эффективности азот- и фосфорсодержащих ингибиторов по результатам электрохимических, коррозионных и гравиметрических исследований // Узбекский химический журнал. -Ташкент, 2011. Спец. выпуск.- С.120-123. (02.00.00, № 6).

2. Эшмаматова Н.Б., Холиқов А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Ингибирование коррозии металлов на основе азот- и фосфорсодержащих

органических солей // Композиционные материалы. -Ташкент, №1, 2012. - С. 25-28. (02.00.00, № 4).

3. Эшмаматова Н.Б., Холиков А.Ж., Акбаров Х.И. Синтез новых олигомеров со свойствами ингибиторов коррозии металлов // Химия и химическая технология. Научн. техн. журн. -Ташкент, № 3, 2012. -С. 39-41. (02.00.00, № 3).

4. Эшмаматова Н.Б. Асилбекова Ж.А., Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Ингибиторы коррозии металлов в присутствии азот-, фосфорсодержащих олигомерных соединений // Вестник НУУз. -Ташкент, №3/1, 2012. - С. 179-183. (02.00.00, № 12).

5. Эшмаматова Н.Б. Ингибиторы коррозии металлов на основе гексаметилендиамина // Узбекский химический журнал. -Ташкент, №2, 2013, - С. 31-33. (02.00.00, №6).

6. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И. Ингибиторы на основе азот- и фосфорсодержащих олигомерных соединений для защиты нефтегазового оборудования // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. -Ташкент, №2, 2013. -С. 45-48. (02.00.00, №8).

7. Эшмаматова Н.Б. Ингибирование коррозии металлов на основе органических соединений // Композиционные материалы. -Ташкент, №2, 2013. -С. 31-33. (02.00.00, №4).

8. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И. Ингибиторы коррозии металлов на основе монофосфат гексаметилендиамина // Композиционные материалы. -Ташкент, №3, 2013. -С. 41-43. (02.00.00, №3).

9. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И. Исследование эффективности олигомерных ингибиторов коррозии металлов на основе различных азотсодержащих органических соединений и фосфорной кислоты // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. -Ташкент, №2, 2014. -С. 47-51. (02.00.00, №8).

10. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И., Ниязметов А.Р., Батыршина Н.Д., Михлибаева Д.Ж. Исследование антикоррозионных ингибиторов электрохимическими и квантовохимическими методами // Композиционные материалы. -Ташкент, №2, 2014. -С. 33-37. (02.00.00, №4).

79

11. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И., Ниязметов А.Р., Калядин В.Г. Синтез и исследование ингибирующих свойств олигомерных ингибиторов // Вестник НУУз, -Ташкент, №3/1, 2014. - С. 174-177. (02.00.00, №12).

12. Eshmamatova N.B., Akbarov Kh.I. Elaboration of composition for corrosion inhibition of some metals with using nitrogen containing compounds // Вестник НУУз, -Ташкент, № 3/1, 2014. -Р.193-195. (02.00.00, №12).

13. Эшмаматова Н.Б., Холиков А.Ж., Акбаров Х.И. Электрохимические исследования защитных свойств фосфатсодержащих олигомерных ингибиторов // Журнал «Пластические массы». - Москва, -№ 7-8, 2014. -С.

26-27. (02.00.00, №5).

14. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И., Холмуродова Б.У., Рахимбердиева Д.Э., Бобомуротова Г.Х. Защитная эффективность пленок на основе органических олигомерных противокоррозионных ингибиторов // Композиционные материалы. - Ташкент, №1, 2015. -С. 67-71.(02.00.00, №4).

15. Eshmamatova N.B., Akbarov Kh.I. Quantitive value of effectivity of nitrogen and phosphor-containing ingibitors by the results electrochemical and gravimetical investigations // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Mach-April, 2016. -P. 132-135. (02.00.00, №2).

II бўлим (II часть; II part)

16. Eshmamatova N.B., Akbarov Kh.I. Investigation of anticorrosion properties of some inhibitors systems on the containing oligomers // European applied Sciences. Germany, -2014. -P. 76-79.

17. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И. Исследование эффективности разработанных олигомерных ингибиторов в производственных условиях электрохимическими методами // Приволжский научный вестник. -Ижевск, 2012. - С. 4-12.

18. Эшмаматова Н.Б. Синтез и физико-химическое исследование олигомерных ингибиторов коррозии // Приволжский научный вестник. -Ижевск, 2013. Том 1, -С. 8-12.

19. Эшмаматова Н.Б. Асилбекова Ж.А., Холиқов А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Ингибирование коррозии металлов на основе новых фосфорорганических ингибиторов «Зелёная химия» -в интересах устойчивого развития. Материалы I Респуб. научно- практической конф. (с международным участием). -Самарканд. 2012. -С. 198-200.

20. Эшмаматова Н.Б., Холиқов А.Ж., Акбаров Х.И., Асилбекова Ж.А. Ингибирующее действие азот и фосфорсодержащих соединений коррозии стали// Материалы Межд. научно-практ. конф. // «Актуальные проблемы науки и образования в области естественных и сельскохозяйственных наук».— Петропавловск 2012.-С. 181-185.

21. Эшмаматова Н.Б., Холиқов А.Ж., Акбаров. Х.И. Электрохимические исследования защитных свойств фосфатсодержащих олигомерных ингибиторов // «Современные технологии и инновации горно металлургической отрасли» Материалы Респ. научно- техн. конф. -Навои. 2012.-С. 409-410.