Министерство высшего и среднего специального

Образования республики Узбекистан

Национальный университет Узбекистана

имени Мирзо Улугбека

*На правах рукописи*

*УДК 541.138.2; 546.185.4; 661.635.68.*

02.00.04-Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Ингибиторы коррозии стали на основе фосфорсодержащих соединений и полиэлектролитов

Холиков Абдували Жонизокович

Ташкент-2009

## Общая характеристика диссертации

Актуальность работы. В промышленно-развитых странах ущерб от коррозии металлов превышает 5% национального продукта, поэтому создание и применение ингибиторов коррозии следует рассматривать как актуальную задачу. Анализ патентной и научно-технической литературы показал, что имеются десятки компаний, специализирующихся по разработке ингибиторов и технологии их применения. Несмотря на то, что производство и ассортимент ингибиторов из года в год расширяются, их состав, технология получения, объем производства тщательно оберегаются зарубежными фирмами. Ингибиторы коррозии используются для создания стойких покрытий и химических соединений, связывающих кислород или другие ионы, служат в качестве добавок в композициях, для создания покрытий в циркулирующих водных системах, в сетях водоснабжения, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностях, в любых энергетических установках, для защиты микроэлектроники и современной военной техники, их вводят в топлива, масла, смазки, строительные материалы. В настоящее время в республику импортируются ингибиторы российского и германского производств и потребность в них огромна, особенно в химической, электрохимической, нефте-химической, газовой промышленностях, в сетях водоснабжения и циркулирующих водах.

Современная классификация ингибиторов включает окислители, ингибиторы адсорбционного, комплексообразующего и полимерного типа. Такое разделение свидетельствует о разнообразии механизмов действия ингибиторов и возможности использования достижений различных областей химии для защиты металлов от коррозии. Особое значение имеют ингибиторы коррозии, используемые в водных средах.

Степень изученности проблемы. В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды количественными методами прогнозирования показана ограниченная эффективность защиты металлов индивидуальными химическими соединениями, что резким образом ограничивает круг ранее известных ингибиторов. Поэтому все более актуальной становится разработка экологически безопасных, малотоксичных, многокомпонентных ингибиторов. Перспективными ингибиторами такого рода являются смеси, содержащие в своем составе соединения, способные образовывать самоорганизующиеся поверхностные слои. К настоящему времени такое модифицирование поверхности металлов является мало изученной областью. Хотя в последние годы появились публикации о свойствах полимерных ингибиторов, данное направление также находится в зачаточном состоянии.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами НИР по программе 5Ф.2.6 1 за 2000-2002 годы по теме: "Электрохимические и защитные свойства новых ингибиторов и антикоррозионных покрытий" и гранту ОТ-Ф.3-151 по теме: "Полимеры как носители биологически активных соединений и ингибиторы" на 2007-2011 годы.

Цель исследования. Создание многокомпонентных ингибиторов полимерного типа, являющихся новым классом соединений эффективной ингибиторной защиты металлов от коррозии и исследование механизма ингибирования коррозии стали.

Задачи исследования:

исследование эффективности двухкомпонентных ингибиторов коррозии стали на основе различных фосфорсодержащих соединений и полиэлектролитов электрохимическими методами и определение степени защиты и коэффициента торможения в присутствии различных солей в зависимости от рН среды, температуры, состава и концентрации ингибитора;

исследование эффективности ингибиторов коррозии на основе фосфорсодержащих соединений и полиэлектролитов гравиметрически и определение скорости коррозии, коэффициента торможения и степени защиты в зависимости от рН растворов в условиях, имитирующих производственные;

количественная оценка эффективности смесевых ингибиторов по коэффициентам взаимного влияния компонентов;

определение степени заполнения поверхности электрода, скорости растворения и константы адсорбционного равновесия по изотерме Ленгмюра методом поляризационных кривых;

проведение лабораторных испытаний разработанных ингибиторов в условиях, приближенных к производственным.

Объект и предмет исследования. Двухкомпонентные ингибиторы полимерного типа на основе фосфорсодержащих соединений и полиэлектролитов, установление механизма ингибирования и выявление общих закономерностей, присущих такого рода ингибиторам.

Методы исследований: методы поляризационных кривых, поляризационного сопротивления, хронопотенциометрии и гравиметрии.

Основные положения, выносимые на защиту:

результаты электрохимических и гравиметрических исследований эффективности двухкомпонентных ингибиторов на основе различных полифосфатов и полиэлектролитов;

установленные зависимости эффективности ингибиторов от их состава и концентрации, рН среды, температуры;

механизм ингибирования коррозии стали разработанными ингибиторами полимерного типа;

результаты определения коэффициента взаимного влияния компонентов в смесевых ингибиторах полимерного типа, степени заполнения поверхности электрода и константы адсорбционного равновесия;

результаты лабораторных испытаний разработанных ингибиторов в условиях, приближенных к производственным.

Научная новизна. Созданы эффективные, экологически безопасные и экономически целесообразные ингибиторы коррозии стали на основе местного сырья, а также отходов и побочных продуктов химического и горно-металлургического производств. Полученные данные являются определенным вкладом в формирование нового научного направления эффективной ингибиторной защиты металлов, основанной на способности образования самоорганизующихся поверхностных слоев. К настоящему времени такое модифицирование поверхности металлов является мало изученной областью.

Предложен механизм защитного действия ингибиторов полимерного типа. Определены значения тока и скорости коррозии, степени защиты, коэффициента торможения в зависимости от рН среды, температуры, состава и концентрации ингибиторов и найдены оптимальные условия, обеспечивающие максимальную защиту. Установлена степень заполнения поверхности электрода, скорость растворения и определены константы адсорбционного равновесия и коэффициенты взаимного влияния компонентов в смесевых ингибиторах методом поляризационных кривых.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Результаты исследований расширяют фундаментальные представления о механизме защитного действия ингибиторов полимерного типа и способствуют формированию нового направления эффективной ингибиторной защиты металлов.

Разработанные ингибиторы благодаря их низкой токсичности и высокой эффективности имеют хорошие перспективы применения в системах водоснабжения, циркулирующих оборотных водах, а также нефтедобывающей, нефтехимической и газохимической промышленностях.

Реализация результатов. Проведенные лабораторные испытания на Шуртанском газо-химическом комплексе двухкомпонентных ингибиторов на полимерной основе показали их высокую эффективность в нейтральной и слабощелочной средах. Теоретические предпосылки и предлагаемые механизмы, на основе которых разработаны двухкомпонентные ингибиторы полимерного типа, а также методики определения их эффективности внедрены в учебный процесс. По результатам проведенных исследований опубликовано методическое пособие для магистрантов, специализирующихся в области физической химии.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы достаточно полно изложены в материалах республиканских научно-технических и научно-практических конференций: "Юқори молекулали бирикмалар кимёси ва физикаси" (Тошкент, 2002), "Ўзбекистон минерал хомашёларини кимёвий қайта ишлашнинг долзарб муаммолари" (Тошкент, 2003), на ежегодных традиционных конференциях профессорско-преподавательского состава химического факультета НУУз им. Мирзо Улугбека (Ташкент, 2004-2007 гг.), "Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применение в производстве" (Ташкент, 2005), "Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари" (Термиз, 2005), "Кимёнинг долзарб муаммолари ва ўқитиш услубиёти" (Гулистан, 2005), "Современные технологии переработки местного сырья и продуктов" (Ташкент, 2005), "Аналитик кимё ва экологиянинг долзарб муаммолари" (Самарқанд, 2006), "Хоразм Маъмун академиясининг 1000 йиллигига бағишланган ёш олимларнинг ҳалқаро илмий конференцияси" (Хива, 2006), "Илм-заковатимиз сенга, она ватан" (Фарғона, 2006), "Биология ва кимёнинг долзарб муаммолари" (Тошкент, 2008), "Аналитик кимёнинг ҳозирги замон ҳолати ва ривожланиш истиқболлари" (Тошкент, 2008) и материалах международных научных и научно-технических конференций: "Высокие технологии и перспективы интеграции образования, науки и производства" (Ташкент, 2006), "Актуальные проблемы химии и физики полимеров" (Ташкент, 2006), "Получение нанокомпозитов, их структура и свойства" (Ташкент, 2007), "Химическая технология ХТ07" (Москва, 2007).

Опубликованность результатов. Основные материалы диссертационной работы отражены в 23 печатных работах, в том числе, в 5 научных статьях, 18 тезисах докладов в сборниках международных и республиканских научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения, выводов, списка цитированной литературы состоящей из 98 ссылок. Работа изложена на 118 страницах компьютерного текста, включая список литературы, 23 таблицы и 29 рисунков. Акты внедрений и испытаний приведены в приложении.

## Основное содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность диссертационной темы, формулируются цель и основные положения, выносимые на защиту, обсуждаются научная новизна, практическая ценность полученных результатов.

В первой главе представлен обзор литературы, состоящий из шести разделов, в которых рассмотрены современное состояние и тенденции развития противокоррозионной защиты коммунальных и охлаждающих систем оборотного водоснабжения. На основе данных научно-технической и патентной информации проанализировано существующее состояние в области разработки и применения ингибиторов полимерного типа. Показан принцип распределения нефтепродуктов и содержащихся в них агрессивных компонентов по фракциям, виды и зоны коррозионных разрушений. Анализ литературных данных позволил обосновать цель, задачи и выбор объектов исследования настоящей работы.

Во второй главе описаны используемые вещества, изготовление и подготовка электродов к работе, методики экспериментов.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты и их обсуждение.

## Объекты и методы исследований

Объектами исследования явились полифосфаты и пирофосфаты натрия, кальция, фосфорная кислота, их смеси с полиэлектролитами (натрийкарбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ), унифлок и хлористый цинк при различных температурах и средах. Исследования коррозионного поведения стали (Ст.3) проводили на образцах в форме пластин. Действие солевой среды и ингибиторов на коррозионное поведение образцов Ст.3 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. Одновременно испытывали по 5 параллельных образцов. Отбраковку резко выделившихся данных и расчет доверительных интервалов проводили с использованием квантиль распределения Стьюдента Р0,95. Для оценки воспроизводимости результатов использовали величины стандартного (S) и относительного стандартного (Sr) отклонений единичных измерений при различных концентрациях и соотношениях ингибиторов.

Исследования проведены в фоновых растворах состава 5% H2SO4 + 3% Na2SO4 и 4% NaOH + 3% Na2SO4 при различных рН и температурах. 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.

## Исследование эффективности разработанных ингибиторов электрохимическими и гравиметрическим методами

Ингибирование поверхности металла на катодных и анодных участках подразумевает существование определенной разности потенциалов между ними и, следовательно, протекание электрического тока. Этот ток, называемый коррозионным, эквивалентен количеству прокорродировавшего металла. 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. Исследование антикоррозионных свойств ингибиторов заключается в экспериментальном изучении поляризационного сопротивления стального электрода или зонда в растворе фона и в присутствии различных ингибиторов. Все экспериментальные данные получены с использованием в качестве фона 3% ного раствора Na2SO4. На рис.1 (а, б), в качестве примера, приведены результаты измерений поляризационного сопротивления стального зонда в слабокислых средах, а также в присутствии ингибиторов: растворов полифосфата натрия, пирофосфата кальция, полиэлектролитов, а также двухкомпонентных ингибиторов полифосфат-унифлок, полифосфат-NaКМЦ, пирофосфат-NaКМЦ, пирофосфат-желатин. Из рис.1 видно, что введение в фоновый раствор индивидуальных ингибиторов увеличивает поляризационное сопротивление, а при введении двухкомпонентных смешанных 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. 1. Кривые поляризационного сопротивления стального электрода. В фоновом растворе (1); в присутствии 0,001% растворов ингибиторов: (NaPO3) n- NaКМЦ (2); (NaPO3) n- желатин (3); (NaPO3) n - унифлок (4) (а) и Са2Р2О7 - желатин (2); Са2Р2О7 - NaКМЦ (3); Са2Р2О7 (4); NaКМЦ (5); Желатин (6) (б).

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 двухкомпонентных ингибиторов полифосфат натрия-унифлок и полифосфат натрия-желатин, из которого видно, что величина стационарного потенциала коррозии Ест. постоянна относительно нормального хлорсеребряного электрода в фоновом растворе и составляет - 0,670 В при температуре 20 0С. При добавлении к нему желатина значение потенциала коррозии увеличивается до - 0,490 В, наблюдается смещение поляризационных кривых на 180 мВ (рис.2 а), а при добавления унифлока на 190 мВ (рис.2 б) в сторону более положительных значений, характеризуя преимущественно торможение скорости анодной реакции. Одновременно с изменением потенциала коррозии наблюдается уменьшение тока коррозии, что указывает на смешанный механизм действия ингибитора.

Результаты расчетов значений стационарного потенциала (Ест) и тока коррозии (), коэффициента торможения (γ), степени защиты (Z) и относительного стандартного отклонения при различных температурах приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, растворы ингибиторов (NaPO3) n- унифлок при эквимолярном соотношении компонентов, при всех изученных температурах эффективны и принимают значения степени защиты от 91,40 до 95,16%. Присутствие смешанного ингибитора (NaPO3) n- NaКМЦ оказывает значительно меньшее действие на процесс электрохимической коррозии. Так, если при 200С степень защиты данного смешанного ингибитора равна 76,80%, то с повышением температуры защитный эффект незначительно изменяется и при достижении 800С снижается до 68,93% (табл.1).



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

|  |  |
| --- | --- |
| а | б |

Рис. 2. Поляризационные кривые стального электрода. В фоновом растворе (1 и 1`); в присутствии 0,001% растворов смесей (NaPO3) n-желатин (а) и (NaPO3) n-унифлок (б) при эквимолярном соотношении компонентов (2 и 2`). (кривые 1 и 2 при 200С, кривые 1` и 2` при 800С).

Пассиваторы эффективны только в случае низких скоростей коррозии из пассивного состояния. Однозначно судить о состоянии поверхности образцов можно по величине электродного потенциала. В связи с этим параллельно коррозионным были проведены хронопотенциометрические измерения. Измерения потенциала электрода во времени в фоновом растворе (рН=5,00) в зависимости от температурных условий и добавок ионов Ca2+, Na+, Zn2+, PO, P2O, COO-, NH и Cl показали, что без каких-либо внешних воздействий со временем потенциал стали имеет тенденцию к облагораживанию. Таким образом, имеется выраженная тенденция к переходу стали в пассивное состояние, но для теории и практики эксплуатации оборудования из Ст.3 в слабокислых растворах необходимо выяснить насколько такое состояние устойчиво. Согласно экспериментальным данным наибольшим облагораживающим действием, среди индивидуальных ингибиторов на коррозионный потенциал стали при 20 0С, в первые 5 минут испытаний обладает полифосфат натрия. Добавка NaКМЦ слабо активирует поверхность сплава, а композиция, состоящая из полифосфата и желатина или унифлока, слабо пассивирует ее. С изменением температуры агрессивной среды до 80 0С качественная картина влияния добавок ингибиторов на значения коррозионного потенциала в начальный момент времени не меняется. Отметим весьма слабую зависимость потенциала электрода от времени при различных температурах в течение 0,5 часов испытаний в присутствии ингибиторов. Таким образом, наилучшими ингибирующими свойствами обладает композиция, состоящая из (NaPO3) n и унифлока, а композиции (NaPO3) n -NaКМЦ несколько менее предпочтительны. Действие анодных



Таблица 1.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингибитор | t, 0С | -Ест, В | c, мА | γ | Z,% | Sr\*10-2 |
| Фон | 20 | 0,670 | 405,28 | - | - | - |
| (NaPO3) n | 0,510 | 93,98 | 4,31 | 76,81 | 0,018 |
| (NaPO3) n-NaКМЦ | 0,540 | 94,02 | 4,31 | 76,80 | 0,013 |
| (NаPO3) n-желатин | 0,490 | 24,39 | 16,61 | 93,98 | 0,013 |
| (NаPO3) n-унифлок | 0,480 | 19,61 | 20,67 | 95,16 | 0,126 |
| (NаPO3) n-ZnCl2 | 0,580 | 85,92 | 4,72 | 78,80 | 0,085 |
| Фон | 40 | 0,710 | 412,36 | - | - | - |
| (NaPO3) n | 0,540 | 105,81 | 3,90 | 74,34 | 0,051 |
| (NaPO3) n-NaКМЦ | 0,560 | 88,99 | 4,63 | 78,42 | 0,135 |
| (NаPO3) n-желатин | 0,560 | 36,82 | 11, 20 | 91,07 | 0,035 |
| (NаPO3) n-унифлок | 0,540 | 21,89 | 18,83 | 94,69 | 0,092 |
| Фон | 60 | 0,745 | 426,13 | - | - | - |
| (NaPO3) n | 0,590 | 126,05 | 3,38 | 70,42 | 0,092 |
| (NaPO3) n-NaКМЦ | 0,590 | 70,35 | 6,06 | 83,49 | 0,006 |
| (NaPO3) n-желатин | 0,600 | 44,87 | 9,50 | 89,47 | 0,162 |
| NаPO3) n-унифлок | 0,610 | 24,88 | 17,13 | 94,16 | 0, 203 |
| Фон | 80 | 0,780 | 448,07 | - | - | - |
| (NaPO3) n | 0,605 | 159,38 | 2,81 | 64,43 | 0,264 |
| (NaPO3) n-NaКМЦ | 0,630 | 139,22 | 3,22 | 68,93 | 0,038 |
| (NaPO3) n-желатин | 0,580 | 39,07 | 11,47 | 91,28 | 0,219 |
| NаPO3) n-унифлок | 0,580 | 39,56 | 11,31 | 91,40 | 0,162 |
| (NаPO3) n-ZnCl2 | 0,725 | 75,95 | 5,90 | 83,05 | 0,183 |

Результаты электрохимического определения степени защитного действия (NaPO3) n и его смесей с полиэлектролитами или хлористым цинком (Синг. =0,001%) в фоновом растворе (рН=5,00) при различных температурах ингибиторов основано на пассивации анодных участков корродирующей поверхности металла. Легко восстанавливаясь на катодных поверхностях, они ведут себя как деполяризаторы, резко снижая скорость анодного перехода в раствор ионов корродирующего металла. К анодным замедлителям относятся и некоторые соединения, не обладающие окислительными свойствами: фосфаты и полифосфаты. Их ингибирующее действие проявляется только при наличии растворенного кислорода, который и играет роль пассиватора. Такие вещества лишь способствуют адсорбции кислорода на поверхности металла. Кроме того, они тормозят анодный процесс растворения из-за образования защитных слоев, представляющих собой труднорастворимые продукты взаимодействия ингибитора с ионами переходящего в раствор металла. Так, например, фосфаты, адсорбируясь на поверхности стали, образуют с ионами железа экранирующие слои, состоящие из Fe2O3 и FePO4. Полифосфаты в разбавленных растворах в нейтральной среде при обычных температурах имеют линейную структуру со степенью полимеризации от 3 до 200, т.е. они являются олигомерами с молекулярной массой около 8000-9000. По-видимому, именно поэтому они наиболее активны в этих условиях. А с повышением температуры или с изменением рН среды линейная структура полифосфатов переходит в

Таблица 2

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингибитор | t, 0C | K, (г/м2\*сут) | γ | Z,% |
| Фон | 20 | 118,84 | - | - |
| Ca2P2O7 | 21,47 | 5,53 | 81,93 |
| Ca2P2O7-NaКМЦ | 9,40 | 12,64 | 92,09 |
| Ca2P2O7-желатин | 9,06 | 13,12 | 92,38 |
| Ca2P2O7-унифлок | 9,14 | 13,00 | 92,31 |
| NALKO | 16,98 | 7,00 | 85,71 |
| KW-2353 | 17,34 | 6,85 | 85,41 |
| Фон | 40 | 119,37 | - | - |
| Ca2P2O7 | 21,73 | 5,49 | 81,80 |
| Ca2P2O7-NaКМЦ | 10,30 | 11,59 | 91,37 |
| Ca2P2O7-желатин | 8,99 | 4,12 | 92,47 |
| Ca2P2O7-унифлок | 9,13 | 13,07 | 92,35 |
| NALKO | 19,06 | 6,23 | 84,03 |
| KW-2353 | 19,73 | 6,05 | 83,47 |
| Фон | 60 | 131,24 | - | - |
| Ca2P2O7 | 18,60 | 7,06 | 85,83 |
| Ca2P2O7-NaКМЦ | 12,86 | 10, 20 | 90, 20 |
| Ca2P2O7-желатин | 9,84 | 13,34 | 92,51 |
| Ca2P2O7-унифлок | 9,11 | 14,45 | 93,06 |
| Фон | 80 | 133,65 | - | - |
| Ca2P2O7 | 12,15 | 11,00 | 90.90 |
| Ca2P2O7-NaКМЦ | 8,99 | 14,87 | 93,27 |
| Ca2P2O7-желатин | 8, 19 | 16,32 | 93,87 |
| Ca2P2O7-унифлок | 7,64 | 17,49 | 94,28 |

Результаты гравиметрического определения степени защиты пирофосфатом кальция и его смесей с полиэлектролитами (Синг. =0,001%) в фоновом растворе (рН=5,00) при различных температурах сетчатую или образовываются кольцевые метафосфаты, которые при дальнейшем увеличении температуры переходят в ортофосфаты. Такими изменениями структуры полифосфатов можно объяснить снижение степени защиты полифосфатов с увеличением температуры.

Известно, что при гидролизе полифосфата образуются дигидрофосфат-ионы:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Ионы H2PO ускоряют реакцию восстановления растворенного кислорода на катодных участках, которую можно представить следующим образом:



½ O2+H2PO+2е - →PO+H2O



Образующиеся в результате этой реакции ионы POвзаимодействуют с ионами Fe3+ и при этом на поверхности металла осаждается FePO4:



Fe3++ PO→ FePO4↓



В присутствии Fe3+ на катодных участках поверхности металла осаждаются фосфаты железа, образующие непроницаемый защитный слой:

PO+Fe3++2H2O→ FePO4⋅2H2O



Пирофосфат ионы более подвижны, по сравнению с полифосфатами, их защитный эффект несколько выше в изученных средах. Механизм противокоррозионной защиты пирофосфатов заключается в том, что они при протекании процесса коррозии в фоновых средах образовывают комплексные и малорастворимые соединения типа Me [Me2 (P2O7) 2] и Me [Me2 (PO3) 8], которые обладают устойчивостью в слабокислых и слабо щелочных средах рН=5÷9, где значения Z изменяются в пределах 81,9÷90,9% (табл.2). Результаты гравиметрических исследований и расчетов значений скорости коррозии, коэффициента торможения и степени защиты смешанными ингибиторами на основе Ca2P2O7 и полиэлектролитов при различных температурах также приведены в таблице 2. Видно, что наиболее значительные результаты, превышающие на 8-10% защитный эффект используемых в промышленности импортных ингибиторов "NALKO" (Германия) и "KW-2353" (Россия), получены в присутствии 0,001% ных растворов смешанного полимерного ингибитора Ca2P2O7-унифлок при их эквимолярном соотношении. Величина степени защиты данного полимерного ингибитора принимает значения в интервале от 92,31 до 94,28%.

При использовании в качестве ингибитора двухкомпонентной системы пирофосфата натрия с добавками NaКМЦ в нейтральных средах степень защиты от коррозии достигает до 96,83% (табл.3). Такую же высокую степень защиты имеют и двухкомпонентные ингибиторы на основе пирофосфата и унифлока, где Z достигает значения 97,64%. В растворах двухкомпонентных ингибиторов содержатся полиионы R-COO-, которые также могут адсорбироваться на поверхности стали. Наличие последних даже в отсутствие фосфатов способствует упрочнению пассивационного слоя, а с полифосфатами его использование особенно эффективно.

Представляло интерес выявление влияния рН среды на степень защиты исследуемых ингибиторов. При уменьшении кислотности эффективность однокомпонентного ингибитора падает, тогда как двухкомпонентные полимерные ингибиторы во всем интервале рН проявляют высокую степень защиты. Установлено явление синергизма в двухкомпонентных ингибиторах на полимерной основе, особенно сильно проявляющийся в системах (NaPO3) n-унифлок и Ca2P2O7-желатин при рН=7÷9 и температурном интервале 20÷40 0С.

Таблица 3. Результаты гравиметрического определения степени защиты двухкомпонентного ингибитора в фоновом растворе при различных рН

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингибитор | рН | t, 0C | K, (г/м2\*сут) | γ | Z,% | Sr\*10-2 |
| Na4P2O7-желатин | 4 | 20 | 42,30 | 3,14 | 68,13 | 0,235 |
| 5 | 10,18 | 11,67 | 91,43 | 0,114 |
| 6 | 5,48 | 20,52 | 95,13 | 0,034 |
| 7 | 2,56 | 32,33 | 96,91 | 0,080 |
| 8 | 3,26 | 36,27 | 97,24 | 0,160 |
| 9 | 4,76 | 26, 20 | 96,18 | 0,009 |
| Na4P2O7-NaКМЦ | 4 | 45,88 | 2,89 | 65,43 | 0,051 |
| 5 | 17,34 | 6,85 | 85,41 | 0,285 |
| 6 | 6,33 | 17,76 | 94,37 | 0,094 |
| 7 | 2,62 | 31,59 | 96,83 | 0,068 |
| 8 | 5,08 | 28,12 | 96,31 | 0,097 |
| 9 | 4,93 | 25,12 | 96,07 | 0,008 |
| Na4P2O7-унифлок | 4 | 37,25 | 3,24 | 70,31 | 0,302 |
| 5 | 5,97 | 20,06 | 95,26 | 0,062 |
| 6 | 5,32 | 26,31 | 96,51 | 0,082 |
| 7 | 2,48 | 36,14 | 97,64 | 0,007 |
| 8 | 6,64 | 17,81 | 94,38 | 0,251 |
| 9 | 7,46 | 16,72 | 94,02 | 0,642 |

Таким образом, на основе проведенных электрохимических и гравиметрических исследований можно заключить, что наиболее эффективными в изученных средах являются двухкомпонентные ингибиторы на основе полифосфатов или пирофосфатов и производственного отхода - унифлока, а также желатина.

Количественная оценка эффективности смесевых ингибиторов по результатам электрохимических, коррозионных и гравиметрических исследований

Проведены исследования по определению совместного действия ингибиторов и поиску их наиболее эффективных композиций. Результаты получены для смеси ингибиторов, относящихся к одной реакционной серии, при их постоянной суммарной концентрации. Чтобы оптимизировать состав ингибиторных смесей необходимо установить все причины отклонения их действия от "аддитивности". Для этого требуются дополнительные исследования и в первую очередь по совместной адсорбции компонентов смесей на поверхности металла. В связи с этим заслуживают внимания эффекты взаимного усиления ингибирующего действия и адсорбции анионов. Так, в экспериментах по защите стали от коррозии смесями полифосфатов и полимеров при их определенных соотношениях наблюдается синергизм действия ингибиторов (рис.3).

Зависимость скорости коррозии стали в фоновом растворе от содержания пирофосфата в смеси двухкомпонентных ингибиторов.



Рис. 3. Желатин-Na4P2O7 (1); NaКМЦ-Na4P2O7 (2); унифлок-Ca2P2O7 (3) Синг. =0,001%, рН=8,00.

Для количественной оценки эффективности смешанного ингибитора в сравнении с его компонентами использовали коэффициент их взаимного влияния: , где и - коэффициенты торможения коррозии стали ингибитором; -скорость коррозии в присутствии смешанного ингибитора, -лишь одного из его компонентов. Условие соответствует взаимоусилению защитных свойств компонентов, - их взаимоослаблению.



Исследования показали, что при 20 0С и рН=8,00 наиболее эффективными оказались композиции (NaPO3) n-унифлок и Na4P2O7-унифлок при эквимолярно соотношении, где коэффициенты взаимного влияния принимают максимальные значения, равные 2,44 и 1,54, соответственно (табл.4). При повышенных температурах также наблюдались синергетические эффекты, что указывает на возможность совместного применения фосфорсодержащих соединений и полиэлектролитов в температурном интервале от 20 до 80 0С.

Обосновываясь на собственные исследования и литературные данные можно полагать, что при выдержке образцов стали в растворе двухкомпонентных ингибиторов на поверхности формируются два слоя - тонкий слой оксида железа, на котором равномерно располагается слой рыхлого фосфата железа, в результате образуется однородная поверхность, покрытая мономолекулярным слоем высокомолекулярного соединения.

Таблица 4. Значения коэффициента торможения и коэффициента взаимного влияния компонентов полимерных ингибиторов (рН=8,00, Т=20 0С и Синг. =10 мг/л)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингибитор | Соотношение компонентов | K, (г/м2\*сут) |  |  |  |
| (NaPO3) n-унифлок | 1: 3 | 12,66 | 9,85 | 14,05 | 0,70 |
| 1: 2 | 6,86 | 18, 19 | 14,05 | 1,30 |
| 1: 1 | 3,95 | 34,37 | 14,05 | 2,44 |
| 2: 1 | 5,27 | 23,65 | 14,05 | 1,69 |
| 3: 1 | 8,44 | 14,78 | 14,05 | 1,05 |
| Na4P2O7-унифлок | 1: 3 | 11,56 | 10,79 | 11,56 | 0,33 |
| 1: 2 | 9,40 | 13,27 | 11,56 | 1,15 |
| 1: 1 | 7,46 | 17,81 | 11,56 | 1,54 |
| 2: 1 | 7,98 | 16,03 | 11,56 | 1,38 |
| 3: 1 | 10,62 | 11,74 | 11,56 | 1,01 |

Таким образом, исследуемые ингибиторы показали высокую эффективность замедления процесса растворения стали в слабо кислых и нейтральных средах. Отличительными свойствами данных полифосфатов, пирофосфатов и полиэлектролитов являются низкая оптимальная концентрация, дешевизна, универсальность, нетоксичность, а также то, что они являются местным сырьем. Наиболее вероятный механизм их защитного действия, как отмечалось выше, заключается в образовании малорастворимых соединений с ионами железа и последующей адсорбции полимерного компонента на образовавшийся слой, приводящей к замедлению его роста и, вследствие этого, уменьшению его пористости, толщины и увеличению ее защитных свойств. В пользу такого высказывания могут служить результаты адсорбционных исследований и расчеты констант адсорбционного равновесия по кинетическим исследованиям.

Исследование адсорбции ингибиторов методом поляризационных кривых

Степень заполнения поверхности () ингибирующим веществом рассчитывают и по кинетическим данным. При этом исходят из того, что адсорбированные органические вещества, так же как и неорганические ингибиторы, рассмотренные в литературе, полностью выводят из сферы анодной реакции ту часть поверхности, которая занята ингибитором (считают, что скорость анодной реакции на ней практически снижается до нуля). Часто эти же соображения используют, рассчитывая степень заполнения при саморастворении. При этом пользуются данными о скорости растворения в ингибированном и неингибированном электролитах. Емкостные измерения



Таблица 5.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингибитор | Соотношение компонентов | K, (г/м2\*сут) | θ | В |
| Фоновый раствор 3% Na2SO4 | - | 124,73 | - | - |
| (NaPO3) n-унифлок | 1: 3 | 12,66 | 0,90 | 0,91 |
| 1: 2 | 6,86 | 0,95 | 1,92 |
| 1: 1 | 3,95 | 0,97 | 3,23 |
| 2: 1 | 5,27 | 0,96 | 2,42 |
| 3: 1 | 8,44 | 0,93 | 1,32 |
| Na4P2O7-унифлок | 1: 3 | 11,56 | 0,91 | 1,01 |
| 1: 2 | 9,40 | 0,92 | 1,15 |
| 1: 1 | 7,46 | 0,94 | 1,57 |
| 2: 1 | 7,98 | 0,93 | 1,33 |
| 3: 1 | 10,62 | 0,91 | 1,01 |

Значения степени заполнения и константы адсорбционного равновесия полимерных ингибиторов в растворе фона (рН=8,00, Т=20 0С и Синг. =10 мг/л) показывают, что усиление ингибирующих свойств исследованных полифосфатов связаны с адсорбцией полимерного компонента на стальной поверхности. Опытные зависимости адсорбции двухкомпонентного ингибитора от их концентрации в растворе на стали в области высоких заполнений достаточно хорошо описываются изотермой Ленгмюра. В целом можно ожидать, что электроннодонорные 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. Исследования показали (табл.5), что скорость растворения (К) стального электрода является функцией состава двухкомпонентного ингибитора и принимает наиболее низкие значения при эквимолярном соотношении компонентов. Изотермы Ленгмюра показали высокую адсорбционную способность полимерного ингибитора при данном соотношении. Значения степени заполнения поверхности электрода мономолекулярным слоем наиболее высоки, что подтверждается и расчетами константы адсорбционного равновесия (В) в зависимости от состава ингибиторов, которая в 3-4 раза превышает значения В, полученные при других соотношениях компонентов. Эти результаты являются еще одним подтверждением вышесказанного относительно механизма защитного действия данных ингибиторов. По-видимому, именно при эквимольном соотношении компонентов реализуется механизм образования двухслойной наноструктуры, состоящей из тонкого слоя оксида железа и равномерного слоя рыхлого фосфата железа, в результате чего образуется однородная поверхность, толщина которой составляет 3-4 нм. Полиэлектролит, являющийся поверхностно-активным компонентом ингибитора, очевидно, выполняет роль регулятора скорости электроосаждения фосфат ионов на поверхности стали, тем самым предотвращает чрезмерный рост фосфатного слоя и обеспечивает ее равномерность, затем адсорбируясь на ней образует мономолекулярный нанослой, толщиной порядка 3-5 нм, о чем свидетельствуют изотермы Ленгмюра.

## Исследование эффективности разработанных двухкомпонентных ингибиторов в производственных условиях

Целью испытаний явилось изучение возможности и особенностей ингибирования коррозии стали разработанными на кафедре физической и коллоидной химии НУУз двухкомпонентными полимерными ингибиторами, установление взаимосвязи температуры, рН среды, концентрации и состава ингибиторов с защитным действием в условиях максимально приближенных к производственным. Показана возможность их применении в качестве ингибиторов коррозии металлов в циркулирующих оборотных водах и в системах охлаждения, подтверждением чего являются акты испытаний, полученные из Шуртанского газо-химического комплекса.

Присутствие в перекачиваемом продукте (нефть, газ) коррозионно-активных веществ делает актуальной проблему защиты трубопроводов от внутренней коррозии. Антикоррозионная обработка транспортируемого продукта ингибиторами является важным средством защиты стальных трубопроводов различного назначения от внутренней коррозии.

Результаты визуальных наблюдений показали, что при отсутствии добавок ионов дифосфатов, полиэлектролитов и хлористого цинка сталь в растворе нефти коррозирует локально. Уже через 12-15 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 гидратированных дифосфатов и полиэлектролитов на поверхности образцов стали отмечалось образование плотных пленок светло-зеленого цвета.

Исследуемый ингибитор Na4P2O7 и его смеси с полиэлектролитами концентрации 0,001%, по данным десятисуточных испытаний в нефтяной среде проявляют высокие защитные свойства от 92,56 до 93,42% при температуре 25 0С, а у (NaPO3) n и его смесей с полиэлектролитами защитное действие также высокое и составляет от 87,45 до 94,27%. Ингибитор пирофосфат кальция и его смеси с полиэлектролитами в жидкой фазе нефтяных сред проявляют высокие защитные свойства: от 92,89 до 93,37% при температуре 25 0С. Гравиметрические исследования показали, что в стационарных условиях добавление раствора Н3PO4 (экст) и ее смеси с полиэлектролитами в нефтяную среду приводит к снижению скорости коррозии стали по сравнению с фоном в 2-3 раза, что соответствует степени защиты от 53,71 до 67,81%.

## Заключение

Созданы эффективные, экологически безопасные и экономически целесообразные, импортозаменяющие ингибиторы коррозии полимерного типа на основе местного сырья, а также отходов и побочных продуктов химического, электрохимического и горно-металлургического производств.

Предложен вероятный механизм противокоррозионной защиты двухкомпонентных ингибиторов, по-видимому, состоящий в образовании комплексных и малорастворимых соединений, которые входят в состав коррозионных отложений, приводя их к уплотнению и делая малопроницаемыми для коррозионно-активных реагентов, далее наблюдаются адсорбционные процессы полимера, приводящие к замедлению роста фосфатного слоя и в следствие этого он становится менее пористой, более тонкой и ее защитные свойства повышаются.

Определены физико-химические величины процесса электрохимической коррозии стали в присутствии разработанных ингибиторов в зависимости от их состава, концентрации, рН среды, температуры и найдены оптимальные условия, обеспечивающие максимальную защиту. Сравнительная оценка ингибирующей способности созданных ингибиторов показала, что при рН=5÷9 наилучшими защитными свойствами обладают двухкомпонентные ингибиторы (NaPO3) n- унифлок и Na4P2O7 - желатин в температурном интервале 20÷80 0С.

Установлено явление синергизма в полимерных ингибиторах, особенно сильно проявляющееся в системах (NaPO3) n- унифлок и Ca2P2O7-желатин при рН=7÷9 и температурном интервале 20÷40 0С.

Показано, что коэффициент взаимного влияния компонентов в смесевых ингибиторах полимерного типа, степень заполнения поверхности электрода и константа адсорбционного равновесия принимают наиболее высокие значения, превышающие в 3-4 раза другие соотношения, при эквимольном соотношении компонентов ингибитора. По-видимому, именно при эквимольном соотношении компонентов реализуется механизм образования наноструктуры, состоящей из тонкого слоя оксида железа и равномерного слоя рыхлого фосфата железа, в результате чего образуется однородная поверхность, толщина которой составляет 3-4 нм. Полиэлектролит, являющийся поверхностно-активным компонентом ингибитора, очевидно, выполняет роль регулятора скорости электроосаждения фосфат ионов на поверхности стали, тем самым предотвращает чрезмерный рост фосфатного слоя, обеспечивая ее равномерность, а в последующем адсорбционный процесс протекает по Ленгмюру и образуется мономолекулярный нанослой, порядка 3-5 нм.

Теоретические предпосылки и предлагаемые механизмы, на основе которых разработаны ингибиторы полимерного типа, а также методики определения их эффективности внедрены в учебный процесс.

Проведены испытания разработанных ингибиторов в Шуртанском газо-химическом комплексе и выявлено, что двухкомпонентные ингибиторы (NaPO3) n-унифлок, Na4P2O7-желатин, Ca2P2O7-желатин и Na4P2O7-Na-КМЦ проявляют высокие защитные свойства в производственных условиях. Особенно высокий, превышающий на 8-10% защитный эффект используемого дорогостоящего импортного ингибитора NALKO, проявляют ингибиторы на основе унифлока.

## Список опубликованных работ

1. Сидиков Т.З., Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Электрохимические и защитные свойства некоторых водорастворимых полиэлектролитов // "Юқори молекулали бирикмалар кимёси ва физикаси". Ёш олимлар илмий анжумани. Тез. тўплами. - Ташкент, 2002. -Б.59-60.
2. Акбаров Х.И., Холиков А.Ж., Дюсебеков Б.Д., Тиллаев Р.С. Защитные свойства ингибиторов на основе водорастворимых полимеров, фосфорной кислоты и неорганических солей // Ўзбекистон минерал хомашёларини кимёвий қайта ишлашнинг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий анжумани. Тез. тўплами. -Тошкент, 2003. -Б.74-75.
3. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Защитные свойства ингибиторов на основе фосфорной кислоты в различных средах // "Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применение в производстве". Республиканская научно-техническая конференция. Тез. докл. -Тошкент, 2005. -С.39.
4. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Защитные свойства ингибиторов на основе кальций полиметафосфата в различных средах. "Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари" II Республика илмий-амалий конференцияси. Тез. тўплами. -Термиз, 2005. -Б.496-497.
5. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Электрохимические свойства ингибиторов на основе кальций полиметафосфатов и водорастворимых ПАВ // ГулДУ 25-26. ХI-2005й. “Кимёнинг долзарб муаммолари ва ўқитиш услубиёти”. Республика миқёсидаги илмий-амалий анжуман. Тез. тўплами. - Гулистон. 2005. -Б.34-35.
6. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. "О механизме защитного действия ингибиторов на основе кальций полиметафосфатов и унифлока в водных средах" // "Современные технологии переработки местного сырья и продуктов". Сборник трудов республиканской научно-технической конференции. Т.1., Тез. докл. - Ташкент, 2005. -С.217-218.
7. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Защитные свойства ингибиторов на основе фосфорной кислоты в различных средах // Композиционные материалы. - Ташкент, 2005, - № 4. -С.18-20.
8. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. "Электрохимические свойства ингибиторов на основе кальций полиметафосфатов и водорастворимых ПАВ" // ЎзМУ Хабарлари. - Ташкент, 2005, - №4. - С.12-15.
9. Холиков А.Ж. Ингибирование фосфорной кислоты процесса электрохимической коррозии стали. Илм -заковатимиз сенга, она ватан., Республика илмий - амалий анжумани. Тез. тўплами. -Фергана, 2006. -Б.12.
10. Холиков А.Ж. О механизме защитного действия ингибиторов на основе натрий полиметафосфата в водных средах // "Хоразм Маъмун академиясининг 1000 йиллигига бағишланган Ёш олимлар илмий конференцияси": Тез. тўплами. -Хива, 2006. -Б.99-100.
11. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Жураев О. "Защитное действие ингибиторов на основе натрий полиметафосфата и сополимера" // "Аналитик кимё ва экологиянинг долзарб муаммолари". Илмий-амалий конференция. Тез. тўплами. -Самарқанд, 2006. -Б.170-172.
12. Холиков А.Ж. "Солевая коррозия стали и ее защита". "Кимё факультети ёш олимлари ва профессор-ўқитувчилари илмий-амалий конференцияси". Тез. тўплами. - Ташкент, 2006. -Б.62-63.
13. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. "Исследование антикоррозионных свойств ингибиторов на основе полифосфатов" // "Высокие технологии и перспективы интеграции образования, науки и производства". Труды международной научно-технической конференции. Тез. докл. - Ташкент, 2006. -С.374-375.
14. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. "Перспективы применения полимерных ингибиторов в нефтедобывающей и нефтехимической промышленности" // Актуальные проблемы химии и физики полимеров. Международная конференция. Тез. докл. - Ташкент, 2006. -С. 206-208.
15. Холиков А.Ж., Рахимов С., Жураев О. О механизме защитного действия ингибиторов на основе натрий полиметафосфата и диэтиламиноэтилметакрилат-4-винилпиридина // Материалы XLIV международной научной студенческой конференции. Тез. докл. -Новосибирск, 2006. -С.111-113.
16. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Ингибирование коррозии углеродистой стали в нефтяных средах // "Получение нанокомпозитов, их структура и свойства". Республиканская научно-техническая конференция. Тез. докл. -Ташкент, 2007. - С.141-142.
17. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Коррозия углеродистой стали и ее защита ингибиторами полимерного типа // Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ07 (посвящается 100-летию со дня рождения академика Н.М. Жаворонкова). Тез. докл. -Москва, 2007. - С.156-159.
18. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Солевая коррозия стали и ее защита ингибиторами полимерного типа // "Химия и химическая технология". - Ташкент, 2007. - №2. -С.41-43.
19. Эшмаматова Н., Тиллаев Р.С., Акбаров Х.И., Холиков А.Ж. Ингибирование коррозии углеродистой стали в нейтральных средах // "Биология ва кимёнинг долзарб муаммолари", Ёш олимларнинг илмий-амалий конференцияси материаллари. Тез. тўплами. -Тошкент, 2008. -Б.286-288.
20. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Эшмаматова Н. Ингибирование коррозии углеродистой стали в слабо кислых средах // "Композиционные материалы: структура, свойства и применение". Республиканская научно-техническая конференция. Тез. докл. -Ташкент, 2008. -С.99-101.
21. Холиков А.Ж., Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Количественная оценка эффективности смесевых ингибиторов по результатам гравиметрических исследований // Материалы юбилейной международной конференции, посвященной 90-летию НУУз и 100-летию академика Талипова Ш.Т. Тез. докл. -Тошкент, 2008. -С.43-44.
22. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Коррозия углеродистой стали и его защита ингибиторами полимерного типа // "Энциклопедия инженера-химика". - Москва, 2008. - №5, - С.32-37.
23. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Ингибирование полифосфатами процесса электрохимический коррозии стали // Узб. хим. журн. - Ташкент, 2008. - №5, - С.31-35.

Кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор А.Ж. Холиқов-нинг 02.00.04-Физик кимё ихтисослиги бўйича "Фосфор тутган бирикмалар ва полиэлектролитлар асосидаги пўлат коррозиясининг ингибиторлари" мавзусидаги диссертациясининг

## Резюмеси

Таянч сўзлар: полиэлектролитлар, полифосфатлар, икки компонентли ингибиторлар, пўлат коррозияси, ингибирланиш механизми.

Тадқиқот объектлари: турли полифосфатлар, пирофосфатлар ва полиэлектролитлар асосидаги полимер туридаги икки компонентли ингибиторлар.

Ишнинг мақсади. Металларни коррозиядан самарали ҳимоялайдиган бирикмаларнинг янги синфи бўлмиш кўп компонентли полимер ингибиторларини яратиш ва пўлат коррозиясини ингибирлаш механизмини тадқиқ қилиш.

Тадқиқот методлари: қутбланиш эгрилари, қутбланиш қаршилиги, хронопотенциометрик ва гравимеетрик усуллар.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: коррозиянинг ток қиймати, коррозия тезлиги, ҳимоя даражаси, тормозланиш коэффициентларининг муҳит рН қиймати, ҳарорати, таркиби ва ингибитор концентрациясига боғлиқлиги аниқланди ва максимал ҳимояни таъминловчи оптимал шароитлари топилди. Электрод сиртининг тўлиш даражаси, эриш тезлиги ва адсорбцион мувозанат константаси қутбланиш эгрилар усули билан аниқланди. Полимер туридаги ингибиторларнинг ҳимоялаш механизми таклиф қилинди. Олинган маълумотлар металларни самарали ингибитор ёрдамида ҳимоялаш каби янги илмий йўналишининг шаклланишига маълум хисса қўшади.

Амалий аҳамияти: яратилган ингибиторлар кам заҳарлилиги ва юқори самарадорлилиги туфайли айланма совутиш тизимларида, хужалик сув таъминотида, нефт ва газ кимёси саноати амалиётида қулланилиши мумкин.

Тадбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: самарали, экологик ҳавфсиз ва иқтисодий мақсадга йўналтирилган махаллий хомашё, шунингдек, кимёвий ва тоғ-металлургия саноати чиқинди ва иккиламчи махсулотлари асосида пўлат коррозияси ингибиторлари яратилди. Ишлаб чиқилган полимер туридаги ингибиторлар Шўртон газ-кимё комплексида синаб кўрилди ва синов далолатномаси олинди.

Қўлланиш соҳаси: айланма совутиш тизимлари, хужалик сув таъминоти, нефт ва газ кимёси саноати.

## Резюме

диссертации Холикова А.Ж. на тему "Ингибиторы коррозии стали на основе фосфорсодержащих соединений и полиэлектролитов" на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-Физическая химия

Ключевые слова: полиэлектролиты, полифосфаты, двухкомпонентные ингибиторы, коррозия стали, механизм ингибирования.

Объект исследования: двухкомпонентные ингибиторы полимерного типа на основе различных полифосфатов, пирофосфатов и полиэлектролитов.

Цель работы: создание многокомпонентных ингибиторов полимерного типа, являющихся новым классом соединений эффективной ингибиторной защиты металлов от коррозии и исследование механизма ингибирования коррозии стали.

Методы исследований: методы поляризационных кривых, поляризационного сопротивления, хронопотенциометрии и гравиметрии.

Полученные результаты и их новизна: определены значения тока и скорости коррозии, степени защиты, коэффициента торможения в зависимости от рН среды, температуры, состава и концентрации ингибиторов и найдены оптимальные условия, обеспечивающие максимальную защиту. Установлена степень заполнения поверхности электрода, скорость растворения и определены константы адсорбционного равновесия методом поляризационных кривых. Предложен механизм защитного действия ингибиторов полимерного типа. Полученные данные являются определенным вкладом в формировании нового научного направления эффективной ингибиторной защиты металлов.

Практическая значимость: разработанные ингибиторы благодаря низкой токсичности и высокой эффективности имеют хорошие перспективы применения в системах водоснабжения, циркулирующих охлаждающих системах, нефте- и газо-химической промышленностях.

Степень внедрения и экономическая эффективность: созданы эффективные, экологически безопасные и экономически целесообразные ингибиторы коррозии стали на основе местного сырья, а также отходов и вторичных продуктов химического и горно-металлургического производств. Разработанные ингибиторы полимерного типа опробированы на Шуртанском газо-химическом комплексе и получен акт испытания.

Область применения: системы водоснабжения, циркулирующие охлаждающие системы, нефте- и газо-химическая промышленности.

## Resume

Thesis of Kholikov A. G. on the scientific degree competition of candidate of chemical sciences, in speciality 02.00.04-Physical chemistry on the theme “Inhibitors of steel corrosion on the basis of phosphorus-containing compounds and polyelectrolytes"

Key words: polyelectrolytes, polyphosphates, binary inhibitors, steel corrosion, mechanism of inhibition.

Subject of the inquiry: binary inhibitors of polymeric type on the basis of different polyphosphates, pyrophosphates and polyelectrolytes.

Aim of the inquiry: construction of multicomponent inhibitors of polymeric type which are a new class of compounds of effective ihibitoric protection of metals from corrosion and investigation of inhibition mechanism of steel corrosion.

Methods of inquiry: methods of polarization curves, polarization resistance, chronopotentiometry and gravimetry.

The results achieved and their novelty: current and rate values of corrosion, protection degree, braking coefficient dependence on pH, temperature, composition and concentration of inhibitors were determined and optimal conditions providino maximal protection were found. Filling degree of electrode surface, solution rate and also constants of adsorbtion equilibrium were determined by the method of polarization curves. The mechanism of protective action by the inhibitors of polymeric types was proposed.

The obtained data are the definite contribution in formation of a new scientific area on effective inhibitoric protection of metals.

Practical value: proposed inhibitors owing to their low toxicity and high effectivity have a good perspectives for application in circularing cooling systems, oil-refining, oil-chemical and gas-chemical industries.

Degree of embed and economical effectivity: effective, ecologically-safe and economically-advisable inhibitors of steel corrosition on the basis of row materials and waste of chemical and mining-metallurgical industries were proposed. These inhibitors of polymeric type were tested on the Shurtan gas-chemical complex and the act about their testing was obtained.

Sphere of usage: obtained inhibitors have a good perspectives to be used in oil-industry, oil-chemical and gas-chemical industries and also in circularing cooling systems.