

КИСЛОТАЛИ МУХИТЛАРДА АДСОРБЦИЯЛАНИШ ЖАРАЁНИНГ ИЗОТЕРМАЛАРИ

Даврон Мавлон ўғли Рашидов

Тошкент кимё-технологиялар институти талабаси

Альфия Курбанбаевна Осербаева

Тошкент кимё-технологиялар институти катта ўқитувчиси PhD.

oserbaevaa@mail.ru

Шавкат Пайзиевич Нуруллаев

Тошкент кимё-технологиялар институти профессори

Мақсет Жоллыбаевич Айымбетов

Бердақ номидаги Қорақалпоғистон кимё-технологиялар университети доценти

АННОТАЦИЯ

Ушбу илмий-тадқиқот ишида металл намуналарини турли кислотали ва водород сульфидли эритма мухитларида таркибида азот, амид ва фосфор сақловчи композицион ингибиторлар ёрдамида коррозиялани-шини Ленгмюр изотермалари, жараённинг мувозанат константаси, термоди-намик катталиклари, адсорбцияланиш жараёнининг ΔG ни ҳароратга боғлиқ-лиги ва механизми ўрганилган. Металл намунаси коррозияланаётган мухитда H_2S иштирок этса у HS^- ёки S^{2-} ион шаклида темир юзасида Fe_xS_y кўриниши-даги мураккаб таркибли сульфидларни, ҳамда темирда адсорбцияланган HS^- аниони ҳосил қилиши ва H_2S ли эритма мухитида темирни коррозияланиш жараёни босқичма-босқич бориши ва биринчи босқичда H_2S металл юзасига адсорбцияланиши, сўнгра катод ва анод жараёнларда коррозия бошланиши ва S^{2-} ионини адсорбция тезлиги ҳарорат ва $H_2S_{\text{нинг}}$ концентрациясига боғлиқ-лиги топилган.

Калит сўзлар: ингибирлаш, пўлатлар, кислотали ва қодрод сульфидли эритмалар, композицион таркибли ингибиторлар, адсорбцияланиш изотермалари, мувозанат константаси, термодинамик катталиклар.

КИРИШ

Дунё ҳозирги кунда металлларни коррозияланишини олдини олиш мақсадида таркиби кўп компонентли ингибиторларни ва коррозияланишга қарши қопламаларни яратишнинг физик-кимёвий жараёнларини атрофлича тадқиқ қилиш, зангланишни ҳосил бўлиш механизмларини физик-кимёвий усуллар ёрдамида аниқлаш, ингибиторларнинг чидамлилигини ошириш ва металл намуналарини коррозияланишига қарши қўлланиладиган кўп компонентли композицион ингибиторларни саноат чиқиндилари асосида яратишга катта эътибор берилмоқда [1-5]. Шуларга кўра Ст.3 ва Ст.12 каби металл намуналарини турли кислотали ва водород сульфидли эритмалар муҳитларда коррозияланиши бўйича ингибиторларни металл юзасига адсорбцияланиши Фрумкин, Ленгмюр, Темкин, Фрейндлих ва Вариал-Парсонларни адсорбция изотермаларини тадқиқ қилиш билан ўрганиш амалга оширилади. Адсорбцияланиш сорбцияланаётган модда ва металл молекулалари орасида ионли боғланиш кўринишдаги боғларни вужудга келиши билан амалга ошади. Адсорбцияланувчи модда миқдори муҳит ҳарорати ва суяқ фазали ингибиторнинг концентрациясига боғлиқ бўлади ва адсорбцияланиш мономолекуляр ҳамда полимолекуляр шаклларда содир бўлади. Мономолекуляр қат-ламнинг қаттиқ фаза юзаси ва адсорбат орасидаги ўзаро тортишиш кучлари, иккинчи ҳамда ундан кейинги қатламларда эса Ван-дер-Ваальс кучлари ҳисобидан вужудга келиб юза бўйича бир текис тарқалмаган ҳолатда намоён бўлиб юзани айрим қисмларида икки ва уч қатламли қопламалар кўринишида учрайди.

ТАДҚИҚОТ УСУЛЛАРИ

Юқоридагиларни назарда тутиб адсорбцияланиш термодинамикасини ва ингибирлаш жараёнини физик-кимёвий асослари Ленгмюрнинг молекуляр-кинетик назариялари асосида ўрганилди. Ингибир-ловчи модда билан юзани тўлиши даражаси қийматини (θ) ҳисоблаш учун коррозияланиш жараёнига ингибитор киритилгандаги ($K_{инг}$) ва киритилмаган ҳолатлардаги (K_0) эриш тезлиги қийматлари асосида қўйидаги тенгламадан ҳам фойдаланилди

$$\theta = 1 - [K_{инг}/K_0] \quad (1)$$

Ст.3 ва Ст.12 пўлат намуналарини композицион таркибли ИКА-8 ингибиторлари киритилган кислотали ва водород сульфидли муҳитларда коррозияланиши тажрибаларида Ленгмюр изотермалари қўйидаги тенглама бўйича ўрганилди:

$$\frac{C_{инг}}{\theta} = \frac{1}{K_{адс}} + C_{инг} \quad (2)$$

бунда, $C_{инг}$ - ингибитор концентрацияси,

$K_{адс}$ – адсорбцияланиш ва десорбцияланиш мувозанат доимийси.

НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

Юзани тўлиш даражасини 3,0% H_2SO_4 кислотали мухитда Ст.3 пўлат намунасини коррозияланишдан химоя-лашни ИКА-6, ИКА-7, ИКА-8 ингибиторларининг концентрациясига боғ-лиқлигини Ленгмюр изотермалари юқорида келтирилган (2) тенглама бўйича 3,0% H_2SO_4 ва 5,0% H_2S эритмалари мухитларида ўрганилди (1-жадвал)

1-жадвал

Турли ингибиторларни 3,0%ли H_2SO_4 мухитда юзани тўлдириш даражаси ва адсорбцияланиш мувозанати константаси (В) қийматлари (Ст.3-пўлат намунаси, $T=323K$)

Ингибиторлар	Ингибитор концентрацияси, мг/л	$K, (г/м^2 \cdot кунлар)$	θ	В
ИКА-6	100	18.71	0.84	1.58
	150	8.91	0.94	1.03
	200	6.15	0.97	0.68
	250	5.28	0.97	0.64
ИКА-7	100	14.84	0.92	1.25
	150	10.31	0.96	0.91
	200	5.94	0.97	0.89
	250	4.88	0.97	0.93
ИКА-8	100	9.12	0.93	1.32
	150	4.84	0.98	1.12
	200	2.83	0.99	0.83
	250	1.84	0.99	0.78

Аниқланган изотерма эгри чизиклари орқали корреляциялаш усули билан (эгри чизикда ётган тўғри чизик) корреляция коэффиценти ва термодинамик катталиклари $298 \div 343$ °C ҳароратлар оралиғида турлича эканлиги топилди. Ушбу ҳолат ИКА-8 ингибиторини турли ҳароратларда турлича даражада химоялаш самарадорлигига эга эканлигини кўрсатади.

Шу билан бирга ИКА-8 ингибиторини адсорбцияланиш хоссалари унинг таркибига кирувчи электрон донор хусусиятли гетероатомлар сонига боғлиқлиги ва гетероатомларни қанчалик кўп миқдорда бўлиши металл намунаси юзасида кимёвий сорбцияланишни амалга ошишини таъминлаб

бериши аниқланди. Тажрибалар натижалари асосида ИКА-8 композицион ингибиторини металл намунаси юзасини кислотали ва H_2S ли мухитларда ингибирланиш жуда юқори эканлиги топилди [6-7].

Ингибитор иштирокида юзанинг тўлиш даражасини 5,0% H_2S мухитда Ст.3 пўлат намунасини коррозияланишдан ҳимоялашни ИКА-6, ИКА-7 ва ИКА-8 ингибиторларининг концентрацияси ва ҳароратга боғлиқлиги 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Турли ингибиторларни 5%ли H_2S мухитда юзани тўлдириш даражаси (θ) ва адсорбцияланиш мувозанати константаси (В) қийматлари (Ст.3 пўлат намунаси)

Ингибиторлар	Ҳарорат, К	$C_{инг}$, мг/л	К, (г/м ² *кунлар)	θ	В
ИКА-6	298	100	17.85	0.86	1.49
ИКА-7			8.19	0.93	1.14
ИКА-8			4.41	0.97	1.03
ИКА-6		200	7.05	0.94	0.88
ИКА-7			5.88	0.97	0.69
ИКА-8			3.04	0.98	1.08
ИКА-6	323	100	11.10	0.89	1.35
ИКА-7			2.44	0.98	2.01
ИКА-8			1.52	0.99	3.59
ИКА-6		200	3.09	0.96	1.62
ИКА-7			2.89	0.97	2.95
ИКА-8			1.39	0.99	3.05

Таърибалар асосида олинган натижалар ИКА-6, ИКА-7 ва ИКА-8 хилдаги кўп компонентли композицион ингибиторлар иштирокида борадиган адсорбцияланиш жараёнида металл намунаси юзасини юқори даражада тўлдирилиши ингибиторларни эритмадаги концентрациясига ҳамда ҳароратга боғлиқлиги Ленгмюр изотермалари билан яхши изоҳланиши аниқланди. Шунингдек, металл намуналарини эриш тезлиги (К) ингибитор таркибига боғлиқ бўлади ва ингибитор паст концентрацияга эга бўлганида ҳам уларни металл намуналарини коррозияланишдан ҳимоялаш даражаси 96-99,6% ни ташкил этади.

Металл намунасининг юзасини қоплама қатлам билан (дастлабки мономер молекуляр қатлам) тўлиши даражаси жуда юқори бўлиб, ушбу ҳолат адсорбцияланиш мувозанат константасини ингибиторлар таркибига нисбатан

боғлиқлигини кўрсатиб турибди. Демак, ИКА-6, ИКА-7 ва ИКА-8 ингибиторларини юқорида келтирилган металл намунасини турли агрессив мухитларда ҳимоялаш имкони мавжудлигини тасдиқлайди.

Термодинамик катталикларни ҳисоблаш натижалари 3,4-жадвалларда келтирилди. Тажрибалар ИКА-8 ингибитори системага киритилганида унда борадиган *адсорбцияланиш-десорбцияланиш* жараёнини мувозанат константаси қиймати катта эканлиги ва ушбу ҳолат ИКА -8 композицион ингибиторини кислотали ва водород сульфидли мухитларда металл намуналарини коррозияланишдан ҳимоялаш даражаси анча самарали яъни ингибиторни металл юзасига адсорбцияланиши унинг десорбцияланишига нисбатан юқори қийматда эканлигини кўрсатди. 3,4 - жадвалларга мувофиқ жараённи $\Delta G_{\text{адс}}$ ни манфий қийматга эга бўлиши ингибиторни металл юзасига адсорбцияланиши ўз-ўзича қайтмас равишда амалга ошишини белгилайди.

Ст.3 пўлат намунасини 3,0% H_2SO_4 эритмаси мухитига ИКА-8 композицион ингибитори киритилганида $\Delta G_{\text{адс}}$ нинг қиймати 298÷343К ҳарорат оралиғида $-48.24 \text{ кЖ/моль}^{-1}$ дан $-43.92 \text{ кЖ/моль}^{-1}$ қийматгача ўзгариши ушбу ингибитор Ст.3 пўлат намунаси юзасига аралаш турда борувчи адсорбцияланиш билан таъсир қилишини билдиради, яъни ингибитор физикавий ва кимёвий сорбцияланиш жараёнлари натижасида адсорбцияланади.

3-жадвал

ИКА-8 композицион ингибиторини 3% H_2SO_4 эритмаси мухитида адсорбцияланиши жараёнини термодинамик катталиклари (Ст.3 пўлат намунаси, $C_{\text{инг}}=100\text{мг/л}$)

Ҳарорат, К	$K_{\text{адс}}, \text{моль}^{-1}$	$\Delta G_{\text{адс}} \text{кЖ/моль}$	R	$\Delta H_{\text{адс}}, \text{кЖ/моль}$	$\Delta S_{\text{адс}}, \text{кЖ/моль}$
298	$6.8 \cdot 10^5$	-48.24	0.991	-75.73	87.54
313	$3.3 \cdot 10^5$	-46.83	0.993	-74.84	90.25
323	$1.7 \cdot 10^5$	-45.53	0.997	-74.86	92.56
343	$0.4 \cdot 10^5$	-43.92	0.998	-73.82	94.75

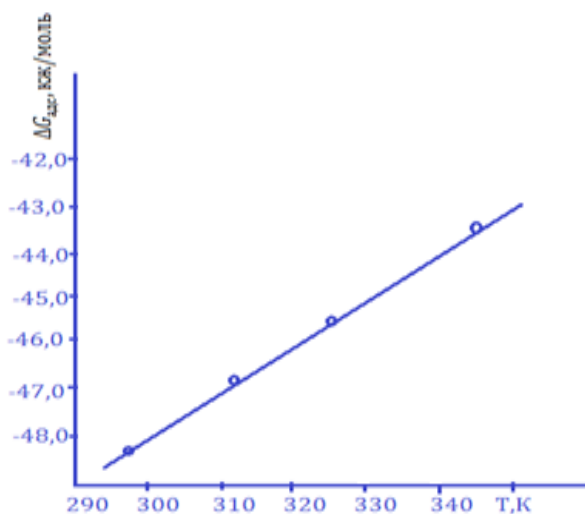
4-жадвал

ИКА-8 композицион ингибиторини 5,0% H_2S эритмаси мухитида адсорбцияланиши жараёнининг термодинамик катталиклари (Ст.3 пўлат намунаси, $C_{\text{инг}}=100\text{мг/л}$)

Ҳарорат, К	$K_{адс.},$ моль ⁻¹	$\Delta G_{адс}$ кЖ/моль	R	$\Delta H_{адс.},$ кЖ/моль	$\Delta S_{адс.},$ кЖ/моль
298	$7.1 \cdot 10^5$	-50.28	0.992	-77.44	89.38
313	$4.2 \cdot 10^5$	-49.37	0.993	-76.39	90.41
323	$1.8 \cdot 10^5$	-48.35	0.996	-76.52	93.65
343	$0.5 \cdot 10^5$	-47.92	0.997	-74.29	95.70

Ст.3 пўлат намунасини 3,0% H_2SO_4 эритмаси муҳитида ИКА-8 ингибиторининг адсорбцияланишининг $\Delta H_{адс.}$ қиймати **75.73** ва **73.82** кЖ/моль, 5,0% H_2S эритмаси муҳитида эса **77.44** ва **74.29** кЖ/моль миқдорлар оралиғида эканлиги топилди. $\Delta H_{адс.}$ нинг қийматини манфий эканлиги металл намунаси юзасига ИКА-8 ингибиторини адсорбцияланиши экзотермик жараён кўринишида эканлигини кўрсатади. Адабиётларда келтирилган маълумотлар асоси-да эндотермик адсорбцияланиш жараёнида $\Delta H_{адс.} > 0$ бўлиши белгиланган. Агарда адсорбцияланиш экзотермик равишда содир бўлса у ҳолда $\Delta H_{адс.} > 0 < 0$ бўлади ва бундай шароитда физикавий ёки аралаш турдаги сорбцияланиш амалга ошади.

Таҷрибалар натижалари бўйича ҳисобланган $\Delta G_{адс}$ ва жараён ҳарорати орасидаги боғланиш орқали ҳисобланган $\Delta S_{адс}$ ва $\Delta H_{адс}$ ларнинг қийматлари эквивалент кўринишда эканлиги аниқланди (1-расм). $\Delta G_{адс}$ нинг қиймати жараён ҳароратини ошиши билан тўғри чизиқли боғланишда ўзгариши топилди. Бунда ИКА-8 композицион ингибиторининг металл намунасини кислотали ва водород сульфидли муҳитларда коррозияланишдан ҳимоялашдаги самарадорлиги ҳароратни ортиб бориши билан деярли сезиларли даражада ўзгармаслиги, ҳамда адсорбцияланиш жараёнида физикавий сорбцияланиш кўпроқ ва кимёвий сорбцияланиш эса нисбатан камроқ юз бериши аниқланди.

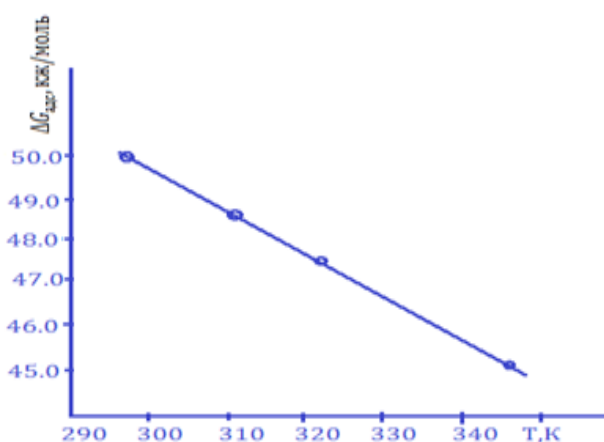


1-Расм. Адсорбцияланиш

жараёнининг $\Delta G_{адс}$ қийматини ҳароратга боғлиқлиги (Ст.3 пўлат намунаси, $C_{инг}=100$ мг/л)

Олинган натижалар Ст.3 пўлат намунасида ИКА-8 композицион таркибли ингибиторни

адсорбцияланиши 298÷343 ҳароратлар оралиғида олиб борилди ва ингибиторни ушбу агрессив мухитларда ҳам металлни коррозияланишдан ҳимоялаш самарадорлиги юқори эканлиги аниқланди, чунки ИКА-8 ингибиторини 298К ҳароратда адсорбцияланиш $\Delta H_{\text{адс}}$ **-78.85 кЖ/моль** га тенгдир. Демак, ИКА-8 ингибитори ишқорий-тузли мухитларда ҳам металл намунаси юзаси билан мустаҳкам боғланиб адсорбцияланишга учрайди. ИКА-8 композицион таркибли ингибиторини ишқорий-тузли мухитда Ленгмюр адсорбция изотермаси эгрлари ўрганилди (2-расм).



2-Расм. ИКА-8 ингибиторини адсорбция-ланиши $\Delta G_{\text{адс}}$ қийматини ҳароратга боғлиқ-лиги (Ст. 3-пўлат намунаси, 3,0% NaOH + 3,0% NaCl эритмаси мухитида, $C_{\text{инг}}=100\text{мг/л}$)

ХУЛОСАЛАР

Композицион ингибиторларни қўллаш билан металлларни Ст.3 ва Ст.12 пўлат намуналарини турли мухитларда фаолланиш энергиясини ва термодинамик ҳисоблари $\Delta G_{\text{эфф}}$ нинг юқори манфий қийматга эга бўлиши ўрганилди.

Сирт-фаол хоссаларга эга бўлган қўшимча реагентларни композицион ингибиторлар фосфат ионларини пўлат намунаси сиртига чўкиш тезлиги бир текисликда бориб Ленгмюр қонуни бўйича амалга ошади ва металлни коррозияланишини олдини олувчи **моно-молекуляр қатлам** ҳосил бўлиши кўрсатилди.

Яратилган композицион ингибиторлар ишлаб чиқаришда қўлланилаётганларига нисбатан минерал тузлар чўкиндиларининг тўпланишига қарши ингибирлаш самарадорлигини 2-4 мартаба ошириш мумкин ва металл намуналарини коррозияланишдан ҳимоя қилиш даражаси 97,3% дан юқори эканлиги аниқланиб қўллашга тавсия этилди.

REFERENCES

1. Семенова И.В., Флорианович Г. М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. –М.,2002, С.336.
2. Килимник А.Б., Гладышева И.В. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии //Учебное пособие. –Тамбов, 2008, С.80.
3. Кузнецов Ю.И. Защита металлов/Ю.И. Кузнецов, Р.К.Вагаров. 2000.Т.36 №5.- С.520.
4. Волошин В.Ф. Исследование влияния на электродные процессы четвертичных солей 2-алкилимидазолинов //Вопросы химии и химической технологии.-2003. №5.- С.105-108.
5. Угрюмов О.В., Варанавская О.А., Хлебников В.Н., Иванов В.А., Харлампиди Х.Э., Шакиров Ф.Ш и др. Ингибиторы коррозии марки СНПХ-2 ингибитор на основе фосфор и азотсодержащих соединений для защиты нефтепромыслового оборудования // Защита металлов. –Москва,2007, -№1 (43) – С.94-102.
6. Осербаева А.К., Нуруллаев Ш.П. Изучение защитных свойств новых ингибиторов коррозии сталей. Журнал «Точная наука». Сборник сталей международной естественнонаучной конференции, Кемерово, 2018, С. 3-8.
7. Осербаева А.К., Нуруллаев Ш.П., Гуро.В.П. Термодинамика ингибирования коррозии сталей в присутствии азот- и фосфорсодержащих соединений // Международный Научно-исследовательский журнал “Евразийский Союз Ученых”. – 2019. - №5(62). - ч.3. - С.61-65