

GUANIDIN NITRAT ASOSIDAGI (FKG2T-4) KOMPOZIT KORROZIYA INGIBITORI SINTEZI, KISLOTALI MUHITDA QO'LLANILISHI

Hasan Soyibnazarovich Beknazarov

Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti kimyo fanlari doktori, professor

Abdulahat Turapovich Jalilov

O'zbekiston Respublikasi Fan akademigi, Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy-tadqiqot
instituti direktori

Begmurod Sharopovich Sharipov

Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti doktoranti

E-mail:sharipovbekki91@gmail.com

ANNOTATSIYA

Ushbu maqolada, guanidin nitrat asosida sintezlangan (FKG2K-4) kompozit ingibitorini 1 M HCl eritmasida uglerodli po'lat konstruksiyalarini korroziyadan himoya qilish tadqiqoti olib borilgan. Bunda, tadqiqot ishida (FKG2K-4) kompozit ingibitorini turli xil konsentratsiya (250 mg/l, 500 mg/l, 750 mg/l va 1 g/l) va haroratlari (298 K va 323 K) da amaliy tajribalar o'tkazildi. (FKG2K-4) kompozit ingibitorining po'lat yuzasida adsorbsiyalanish Lengmyur va Tyomkin izotermalari va SEM analizlari bilan o'rgnildi va tahlil qilindi. (FKG2K-4) kompozit ingibitorining samaradorligi 74.65% dan 92.68% ekanligi gravimetrik metodga asoslanib topildi.

Kalit so'zlar: (FKG2K-4) kompozit ingibitor, guanidin nitrat, SEM, fosfat kislota, Lengmyur va Tyomkin izotermalari

SYNTHESIS OF GUANIDINE NITRATE-BASED (FKG2T-4) COMPOSITE CORROSION INHIBITOR, USE IN ACID ENVIRONMENT

ABSTRACT

In this article, we studied a composite inhibitor synthesized on the basis of guanidine nitrate (FKG2K-4) for corrosion protection of carbon steel structures in a 1 M HCl solution. In this study, the composite inhibitor (FCG2K-4) was tested at various concentrations (250 mg/l, 500 mg/l, 750 mg/l and 1 g/l) and temperatures (298 K and 323 K). The adsorption of a composite inhibitor (FKG2K-4) on the steel surface was studied and analyzed using the Langmuir and Tyomkin isotherms and SEM analysis. The efficiency of the composite inhibitor (FKG2K-4) by the gravimetric method ranged from 74.65% to 92.68%.

Keywords: composite inhibitor (FKG2K-4), guanidine nitrate
SEM, phosphoric acid, Langmuir and Tyomkin isotherms.

KIRISH

Hozirgi kunda xalq xo‘jaligining barcha tarmoqlari, jumladan, kimyo sanoati, neft va gaz sanoatlarini temir (metall) qotishmalaridan yasalgan qurilmalarsiz tasavvur qilib bo‘lmaydi. Ushbu sanoat tarmoqlarida metallokonstruksion materiallardan foydalanilganda ularning tashqi muhit bilan doimo ta’sirlashuv jarayonlari sodir bo‘lib turadi va bu ta’sirlashuvlar natijasida metall qurilmalarining birlamchi xossalari o‘zining dastlabki xususiyatlarini yo‘qotib korroziya sodir bo‘ladi. Korroziyaga qarshi kurashning samarali usuli korroziya ingibitorlaridan foydalanish hisoblanadi. Ushbu moddalar korroziyaviy muhitga oz miqdorda kiritiladi va qoida tariqasida, metallning sirtini o‘zgartiradi, ingibitorlar ishtirokida elektrokimyoviy reaktsiyalar paydo bo‘lishining oldini oladi [1 va 2]. O‘zbekistonning turli sanoat sohalarida temirning ko‘pgina markalaridan ya’ni C_T.3, C_T.20 va C_T.80 kabi tiplaridan foydalaniladi. Ushbu metallardan yasalgan uskunalar sanoatning asosiy tayanch tizimini tashkil qiladi. Ayni shu metallardan tashkil topgan tizimli sistemalarni korroziya jarayonidan himoya qilishda hozirgi kunda o‘zida bitta yoki bir nechta geteroatomlar tutgan organik birikmalar asosida olingan ingibitorlar yaxshi natijalarni bermoqda. Korroziyani oldini olishda organik ingibitorlar sifatida tarkibida azot, kislorod, oltingugurt, fosfor va boshqa funksional guruhlarni o‘z ichiga olgan organik birikmalar (yoki ularning kompozitlari) ishlatiladi. Organik ingibitorlarni ishlab chiqarish va assortimenti yildan-yilga kengayib bormoqda [3-4].

Azotli organik birikmalarning ko‘pchiligi kislotali muhitda yumshoq po‘latning korroziyasiga ta‘sir qilishi [5, 6, 7, 8, 9] o‘rganilgan.

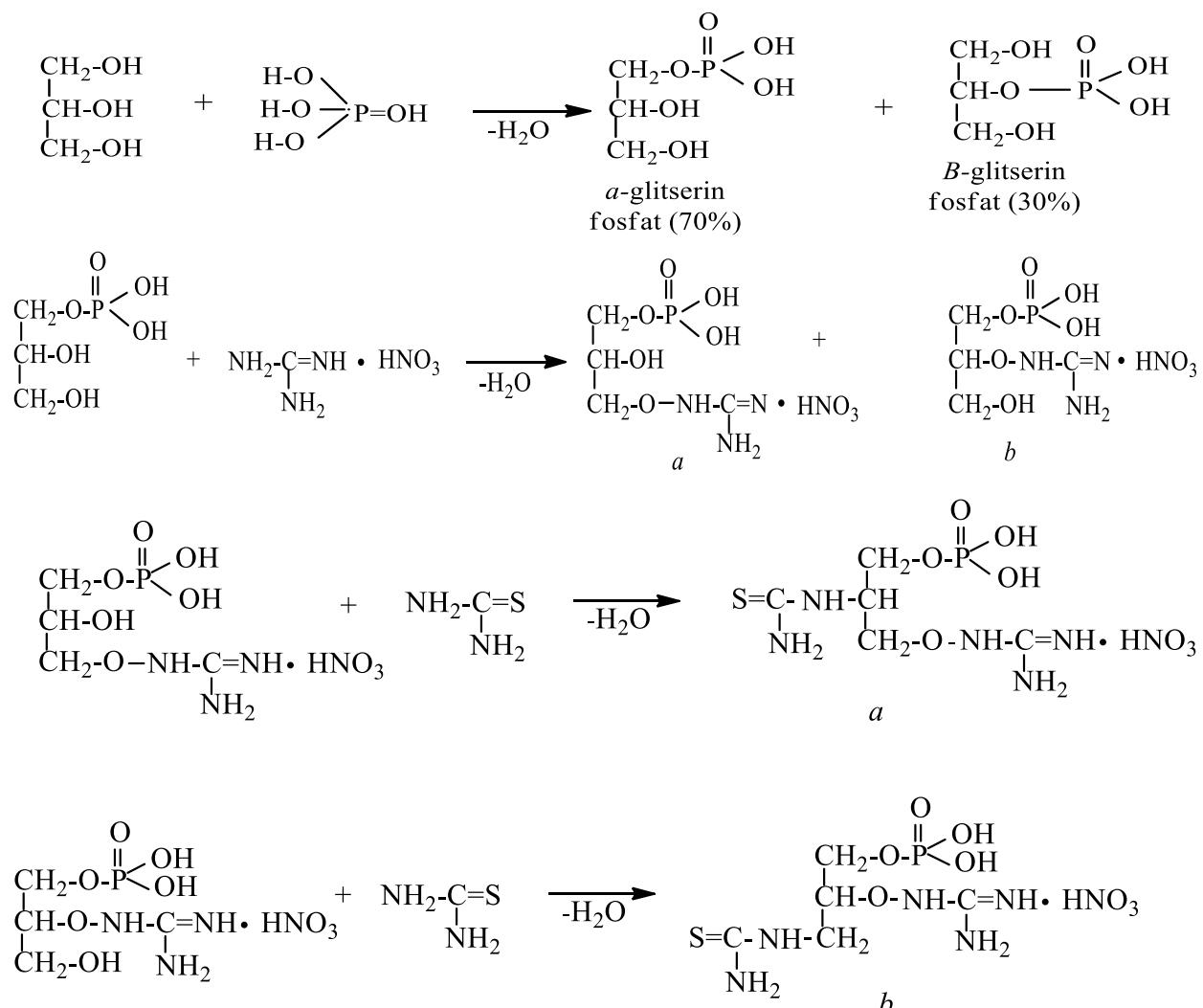
Quyidagi guanidin nitrat asosida olingandan korroziya ingibitorining sintez qilish jarayonini kislotali va neytral muhitlarda qo‘llanilishini ko‘rib chiqamiz. Ushbu tadqiqot ishida ilk bora (FKG2K-4) ingibitorining 1M li xlorid eritmasi uchun korroziya ingibitori sifatida qo‘llanildi.

METODOLOGIYA

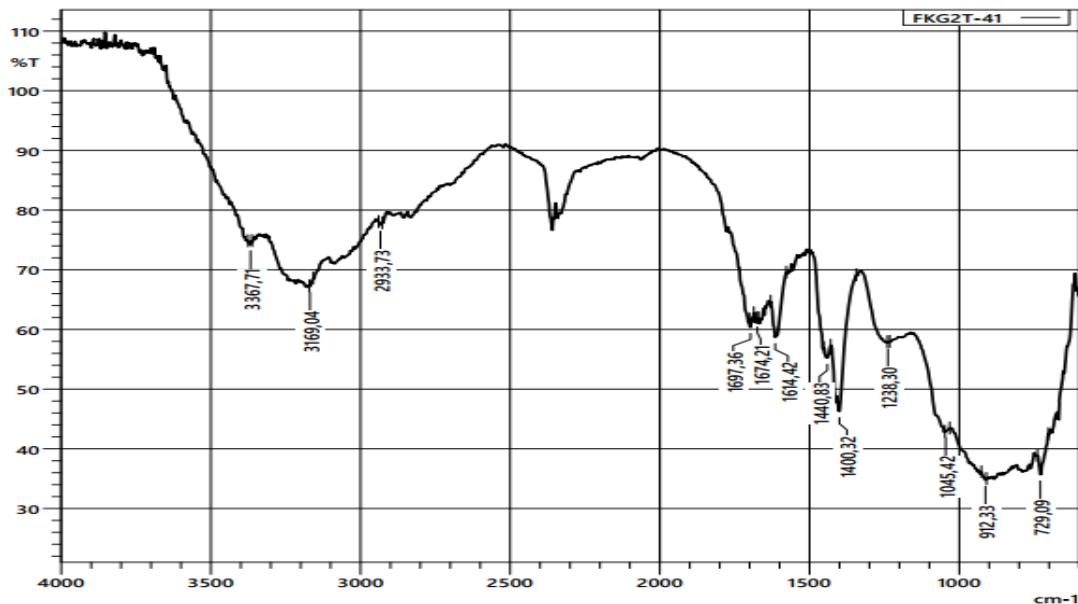
2.1. Guanidin nitrat asosida (FKG2K-4) ingibitorini sintez qilish

100 sm³ hajmli aralashtirgich bilan jihozlangan tubi dumaloq bir og‘izli kolbaga daslabki moddalarning miqdorlari quydagicha bo‘ladi. 17,6 g (0,18 mol) fosfat kislotasi ustiga 2,76 g (0,03 mol) glitserin solib aralashtirib biroz muddat qizdiriladi ustidan esa 12,2g (0,1 mol) guanidin nitrat qo‘shamiz. Solingan moddalar suyuqlanib bir hil aralashma hosil bo‘lguncha qizdirildi va aralashtirib turgan holda 15,2 g (0,20 mol) tiokarbamid qo‘shiladi. Keyin aralashma gazlarning ajralib chiqishi to‘liq to‘xtaguncha qizdirildi va bir hil massali modda olindi (1,5 soat, 135 °C). Sovutganda reaksiya

maxsuloti cho‘ziluvchan yumshoq och sariq rangdagi massa bo‘lib qoladi. 130-150 °C erish nuqtasi bilan 42,6 g oq sariq rangdagi madda **FKG2T-4** kompozit korroziya ingibitori olinadi (parchalanish 170 °C dan yuqori). Yuqoridagi jarayonning reaksiya tenglamasi quydagicha



FKG2T-4 korroziya ingibitori tarkibida karbamid va guanidin guruhlari, va metilen guruhlari mavjud. Agar reaksiya uchun glitserin, tiokarbamid va fosfor kislotasi miqdorlari yetarli bo'lmasa (yoki reaksiya uchun belgilangan miqdordan kam bo'lsa) suvda erimaydigan modda olinadi. Glitserin miqdorining ortiqcha bo'lishi reaktsiyada uzoq vaqt davomida va past ingibitor ta'sirga ega bo'lgan mahsulot hosil bo'lishiga olib keladi. Shuningdek ko'p miqdorda bo'lgan tiokarbamid va fosfat kislotasi reaksiya maxsulotlarining ortiqcha sarflanishiga olib keladi bu esa hosil bo'lgan mahsulotning ingibitor ta'sirini ma'lum darajada kamayishiga sabab bo'ladi.



1-rasm. FKG2T-4 korroziya ingibitorining infraqizil spektri

Reaksiya natijasida shu narsa aniqlandiki guanidin fragmenti tutgan molekulada nisbatan korrozion ingibitorlik xossasini hamoyon qiluvchi N, P saqlagan guruhlarning faolligi yuqori ekanligi ma'lum bo'ldi. FKG2T-4 ning IQ spektri tahliliga ko'ra **kompozit tarkibida 3400-3360 sm⁻¹ sohalarda v(-NH₂), 1697-1650 sm⁻¹ δ_c(-NH₂), 910-650 sm⁻¹ δ_{ac}(NH₂)**, yutilish chiziqlari va **3400-3100 sm⁻¹ sohalarda v(C=NH), 1670-1640 sm⁻¹ (δ_c (C=NH))** guruhga, **1600-1630 sm⁻¹ (v(-C=O))** va **1720-1690 sm⁻¹ (v(S) guruhga tegishli, 1460-1440 sm⁻¹ sohalarda v_s(-N-N=O)** va **820-760 sm⁻¹ sohada esa δ_c (-N-N=O) guruhga, 2850-2920 sm⁻¹ sohalarda v_s(CH₂-)** va **1400-1440 sm⁻¹ sohada δ_c (CH₂-) guruhga** 1250-1400-1040 sm⁻¹ sohalarda **v_s (C=S) guruhga, 1230-1150 sm⁻¹ sohalarda v_s(P=O) va 910-720 sm⁻¹ sohada esa δ_c(P=O) guruhlariga tegishli bo'lgan chiziqlar** paydo bo'lgan ekanligini (3.9-rasm) da ko'rishimiz mumkin.

Tarkibida azot, fosfor, kislород va oltingugurt saqlagan organik ingibitorlarni himoyalovchi ta'siri juda xilma-xil va har biri nisbatan o'ziga xos mexanizmiga ega. Po'lat plastinka sirtida o'sib boruvchi himoyalovchi qatlamning hosil bo'lishi natijasida uning g'ovakliligi va yuzasining oksidlanishi ham kamayadi, buning natijasida himoyalovchi hossalari ortadi.

2.2. Namuna tayyorlash

Tajriba uchun olingan po'lat namunasining yuzi mexanik tozalanib keyin aseton va etil spirti bilan bir necha bor yuviladi. Bu metodga ko'ra, amaliy tajriba uchun olingan po'lat namunasi tajribadan oldin va tajribadan keyin og'irligini o'lchashga asoslangan.

NATIJALAR TAHLILI

3.1. Gravmetrik metod va ingibitor samaradorligi. Guanidin nitrat asosida olingan FKG2T-4 kompozit korroziya ingibitorini 1M li HCl eritmasida turli konsentratsiya va turli haroratlarda amaliy tajribalar o'tkazildi. Korroziyananish darajasi (1) va samaradorligi (2) quyudagi tenglamalar orqali topiladi.

$$C_R = \frac{W_b - W_a}{S * t} \quad (1) \quad \eta(\%) = \frac{C_{R(blank)} - C_{R(inhibitor)}}{C_{R(blank)}} \quad (2)$$

Bu yerda: $C_{R(blank)}$ -korroziyananish darajasi, W_b -amaliy tajriba uchun olingan metall namunasining sinovdan oldingi og'irligi, W_a -amaliy tajribadan keying metall namunasining og'irligi, S -olingan namuning yuzasi, t -amaliy tajriba uchun ketgan vaqt, soatlarda ifodalanadi.

Quyida keltirilgan jadvalda Guanidin nitrat asosida olingan FKG2T-4 kompozit korroziya ingibitorining turli konsentratsiya va haroratda HCl kislota eritmasi uchun korroziyananish darajasi va samardorligi hisoblangan.

1-jadval

Ingibitor nomi	Ingibitorning konsentratsiyasi mg/l,	Temperatura, K	1M HCl kislota	
			Korroziyalani sh tezligi g/m ² , kun	Ingibitorning samaradorligi, %
FKG2T-4	250	298 K	0,005257	74.65
		323K	0,004759	72.63
	500	298 K	0.004252	78.29
		323K	0,003856	75,89
	750	298 K	0,003271	83.35
		323K	0,002217	79.67
	1000	298 K	0.001252	88.31
		323 K	0,001265	92.68

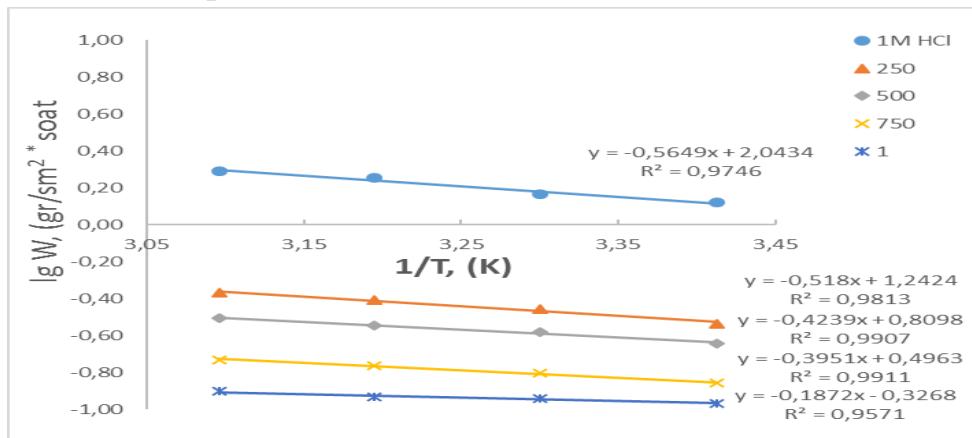
3.2. Haroratning ta'siri.

Haroratning korroziya tezligi va ingibitorning samaradorligiga ta'sirini o'rghanish ingibitor va adsorbsiya jarayonlari uchun kinetik va termodinamik parametrlarni hisoblashni osonlashtiradi. Ushbu parametrlar ingibitor tomonidan adsorbsiya turini izohlashda foydalidir. Umuman olganda haroratning oshishi bilan ingibitorning samaradorligi pasayib boradi. Ushbu jarayonning aktivlanish energiyasi(E_a) qiymati Arrenius tenglamasidan foydalanib topiladi [10-11].

$$\ln(v_{korr}) = B - \frac{E_a}{RT} \quad 3$$

Bu yerda B metal turiga bog'liq bo'lgan konstanta, R universal gaz doimisi, va T absolyut harorat. $\ln(v_{korr})$ mutlaq

haroratning ($1/T$) o‘zaro grafigi qiyaligi E_a/R ga bo‘lgan to‘g‘ri chiziqni berdi, bundan foydalanib korroziya va ingibirlash jarayoni uchun aktivlanish energiyasi qiymatlari hisoblab chiqildi.



1-rasm. 1M li Xlorid kisotali muhitda po‘lat uchun turli konsnetrasiyadagi ingibitor uchun Arreniusning aktifflanish tenglamasi.

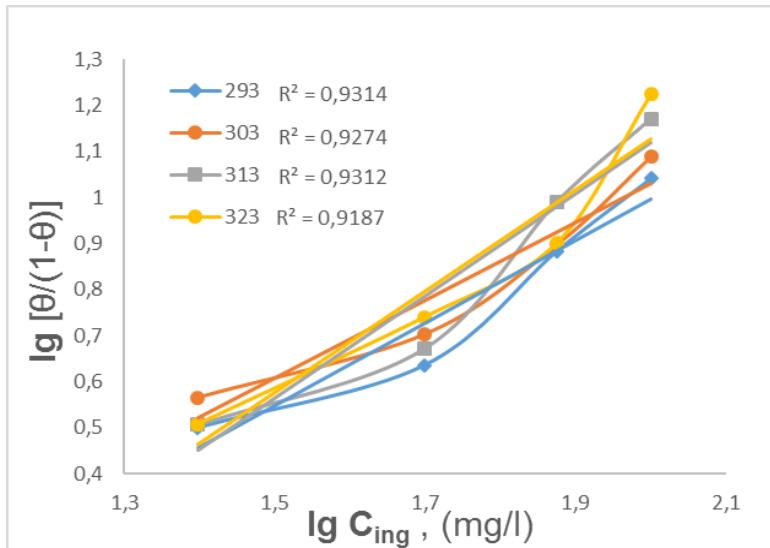
Arrenius tenglamasi yordamida 1.0 M li xlorid kislota eritmasi uchun ingibitorli va ingibitorsiz holatda turli konsentrasiyadagi korroziya qiymatlari hisoblab chiqildi. Entalpiya (ΔH) va entropiya (ΔS) kabi termodinamik parametrlar yordamida korroziya jarayonining o‘tish holati tenglamasi yordamida hisoblangan.

$$\vartheta_{(korr)} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad 4$$

bu yerda h plank doimiysi, N avgadro soni. $\ln(v_{korr}/T)$ ga nisbatan $1/T$ ning qiyalikning $\Delta H/T$ va kesish nuqtasi $\ln(R/Nh) + \Delta S/R$ bo‘lgan to‘g‘ri chiziqni ifodalarydi.

Aktivlanish parametrlarining hisoblangan qiymatlari 2-jadvalda keltirilgan. Ingibitor qo‘llanilgan eritmalarining aktivlanish energiyasini(E_a), ingibitorsiz qo‘llanilgan eritma bilan solishtiradigan bo‘lsak, eritmaga ingibitor qo‘silishi (E_a) ortib borishini ko‘rishimiz mumkin va eritmadiagi ingibitor konsentratsiyasining oshishi bilan aktivlanish energiyasi ham oshib boradi. Aktivlanish energiyasining yuqori bo‘lishi fizik adsorbsiyani, agar o‘zgarmasa yoki kamroq bo‘ladigan bo‘lsa kimyoviy adsorbsiya bo‘ladi. O‘zining yuqori samaradorligini namoyon etgan FKG2T-4 ingibitorning po‘lat sirtiga adsorbsiyalanish mexanizmi haqida to‘liq malumot olish uchun turli harorat va konsentratsiyalarda Frumkin, Tyomkin va Lengmyur izotermalari olindi.

Frumkin izotermasini olish uchun $\lg [\theta/(1-\theta)]$ ni $\lg C_{ing}$ ga bog‘liqlik grafigi chizildi (3.1-rasm).



2-rasm. FKG2T-4 kompozit ingibitorining HCl kislota eritmadiagi metall sirtiga adsorbsiyasi uchun Frumkin izotermasi

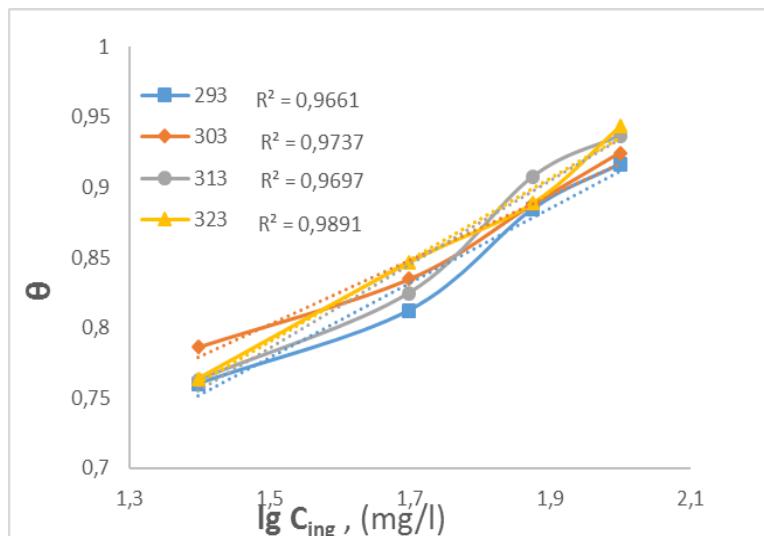
Frumkin izotermasini olish uchun $\lg [\theta/(1-\theta)]$ ni $\lg C_{\text{ing}}$ ga bog'liqlik grafigi chizildi (2-rasm). Har bir harorat bo'yicha korelyatsiya koefitsientining qiymatlari (0,9314; 0,9274; 0,9312; 0,9187;) olindi.

2-jadval

1M Xlorid kislotasining har xil ingibitor konsentratsiyadagi aktivlanish parametrlari.

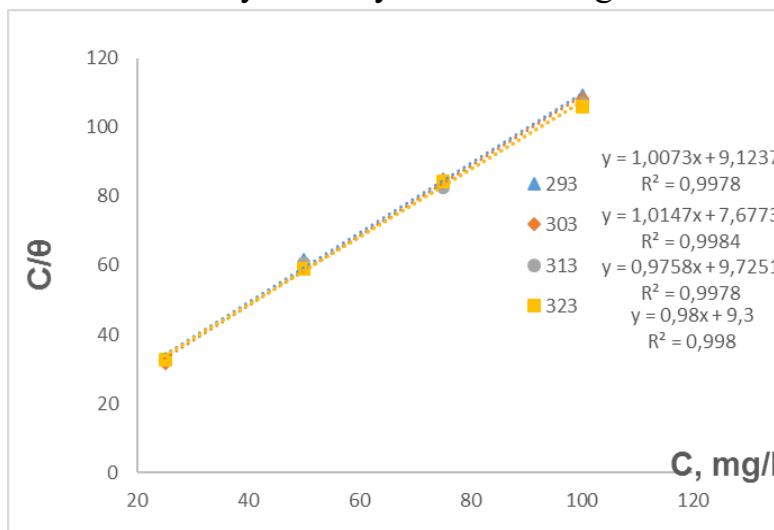
C_{ing} (mg/l)	HCl	250 mg/l	500 mg/l	750 mg/l	1 g/l
E_a (kJ/mol)	39,40	8,16	5,02	2,81	0,96
ΔH (kJ/mol)	134,03	28,72	17,23	9,57	3,83
ΔS (mol K)	346,20	-82,70	-124,82	-155,45	-178,43

2-jadvalda ko'rsatilgandek, ingibitor qo'shilgandan keyin E_a qiymatlari keskin oshdi. Demak, korroziyanishni oldini olishda, ingibitorning dastlabki vazifasi metall yuzasida fizikaviy adsorbsiyalanishidir. Entropiyalarning katta manfiy qiymatlaridan shuni ko'rishimiz mumkinki, korroziya tezligini belgilovchi bosqich ya'ni, aktiv kompleks hosil bo'lishida dissotsiyatsiyalanishdan ko'ra assotsiyatsiyalanish yuqori bo'lib, bu esa tartibsizlikning pasayishiga olib keladi [12,13].

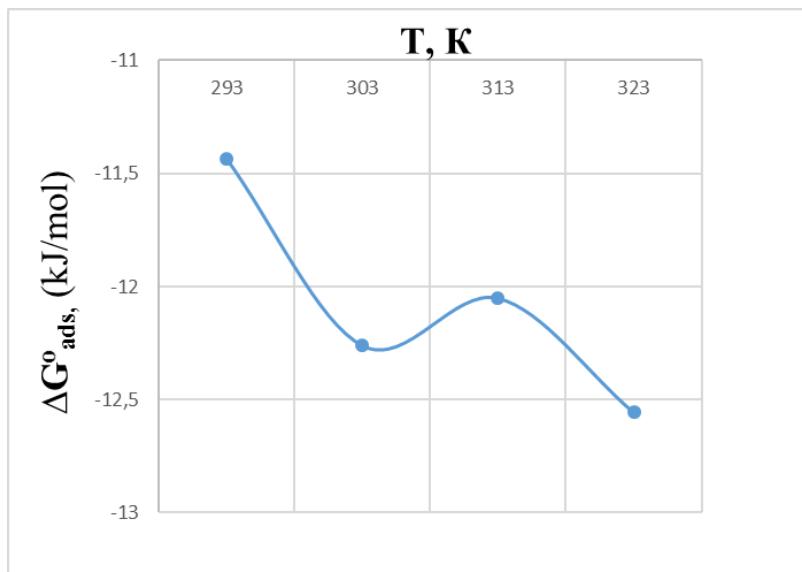


3-rasm. **FKG2T-4** kompozit ingibitorining HCl eritmadiagi metall sirtiga adsorbsiyasi uchun Tyomkin izotermasi

Tyomkin izotermasi uchun Θ qiymatini $\lg C_{\text{ing}}$ ga bog'liqlik grafigi chizildi (3.13-rasm). Har bir harorat bo'yicha korelyatsiya koeffitsentining qiymatlari ($0,9661; 0,9737; 0,9697; 0,9891;$) olindi. Frumkin va Tyomkin izotermalari bo'yicha korelyatsiya koeffitsentlarining qiymatlari 1 ga yaqin emasligi ingibitorning metall sirtiga adsorbsiyasi ushbu nazariyalar bo'yicha bormasligini ko'rsatdi.



4-rasm. **FKG2T-4** kompozit ingibitorining HCl eritmadiagi metall sirtiga adsorbsiyasi uchun Lengmyur izotermasi



5-rasm. $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ning temperaturaga bog'liqligi

C/ θ ning C_{ing} ga bog'liqligidan Lengmyur izotermasi olindi (4-rasm). Lengmyur izotermasi chiziqli ko'rinishidan olingan tajribaviy natijalarning korrelyatsiya koefitsienti qiymati birga yaqin bo'lishi jarayonni monomolekular adsorbsiya nazariyasiga bo'y sunishini ko'rsatdi. Lengmyur izotermasiga asoslangan monomolekular adsorbsion nazariyasi po'lat sirti va ingibitor o'rtasidagi o'zaro tasirlashuv mexanizmi haqida ko'proq ma'lumot beradi. Izotermadagi C_{ing} va C_{ing}/θ bog'liqligi orqali aniqlangan K_{ads} ning qiymatidan foydalanib, adsorbsiyaning standart Gibbs energiyasi ΔG_{ads} qiymati 293–323 K harorat oralig'ida aniqlandi (3-rasm). Tajriba natijasida temperatura ortishi bilan Gibbs energiyasining qiymati kamayishi aniqlandi, bu esa jarayonni o'z-o'zidan borganligini ko'rsatadi. Po'lat sirtining suv bilan tasirlashish tezligiga nisbatan ingibitor molekulalari bilan ta'sirlashib kompleks hosil qilish tezligi kattaligi sababli tartibsizlik ortadi. Shuning uchun adsorbsiya entropiyasi musbat qiymatga ega (3-jadval).

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ning manfiy qiymati adsorbsiyalanish yuqori cho'qqiga erishganini ko'rsatadi. $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ning qiymati Langmuir adsorbsiya izotermasi uchun -40 kJ mol^{-1} va -42 kJ mol^{-1} oraliqni ko'rsatdi. Temkin izotermasi uchun $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ning qiymati -40 kJ mol^{-1} bo'lganda kimyoviy va fizik adsorbsiyaning muvozanat holati hisoblanadi. $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ning qiymati -32 kJ mol^{-1} gacha bo'lsa fizik adsorbsiya, agar $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ning qiymati -40 kJ mol^{-1} dan ham manfiyoq bo'lsa kimyoviy adsorbsiyani ifodalaydi deb hisoblash qabul qilingan.

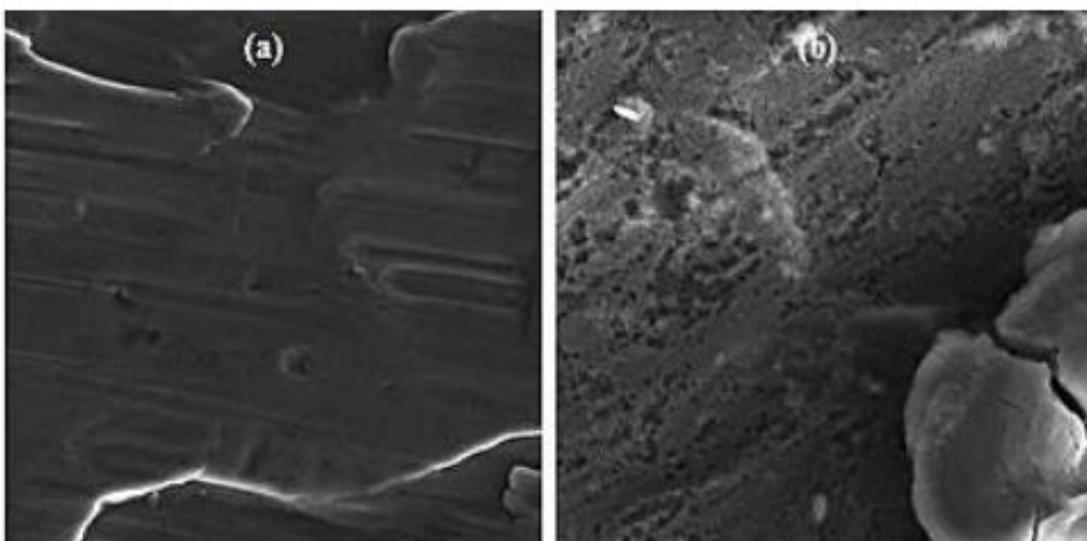
3-jadval

FKG2T-4 kompoziti ishtirokidagi HCl kislota eritmasida
adsorbsiya jarayonining termodinamik funksiyalari



T, K	K _{ads}	R ²	ΔG ^o _{ads}	ΔG ^o _{ads}	ΔH ^o _{ads} , kJ/mol	ΔS ^o _{ads} , J/mol
293	0,1096	0,7356	-11437	-11,44	-2,39	31,5
303	0,1302		-12260	-12,26		
313	0,1028		-12051	-12,05		
323	0,108		-12556	-12,56		

Adsorbsiya jarayonida katta o'lchamga ega ingibitorning solvat kompleksi buzilishi natijasida issiqlik yutiladi, suv molekulalarining po'lat sirti bilan ta'sirlashib bog'lari uzilishi hisobiga ham issiqlik yutiladi. Ingibitor molekulasi po'lat sirtiga adsorbsiyalashishi **va** bog' hosil bo'lishi natijasida issiqlik chiqadi. Umumiy yutilgan issiqlik miqdori chiqqan issiqlik miqdoridan katta bo'lganligi sababli umumiy holda issiqlik yutilgan va entalpiyaning musbat bo'lishini shu orqali tushuntirish mumkin.



6-rasm. Po'lat sirtining daslabki holati (a) va FKG2T-4 ingibitorini ta'sirida ingibirlangan po'lat sirtining (b) skanerlovchi elektron mikroskop yordamida olingan yuza analizining tuzilishi

Mikrograflardan ko'rilib turibdiki, himoya qatlaming barqarorligi bu ingibitor ta'siriga bog'liq ekanligini va bu qatlam korroziya tezligining pasayishi uchun eng asosiy parametr ekanligini SEM tasvirlaridan olingan natijalari ham tasdiqlaydi.

XULOSA

Olingan **FKG2T-4** ingibitor 1 M li Xlorid kislotasida o'rganilganda uning samaradorligi 92.68% gacha ekanligi ma'lum bo'ldi. Shuningdek harorat ta'sirining parametrlari, va Lengmyur

va Tyomkin izotermalari orqali o‘rganilganda 1g/l da **FKG2T-4** ingibitori eng yuqori barqarorlikga ega ekanligi aniqlandi.

REFERENCES

1. Ж. Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М. Металлургии, 1976, с. 492
2. Акользин А. П. Противокоррозионная защита стали пленкообразователями. М.: Металлургия, 1989, с. 192
3. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1996.
4. Робинсон Д. С. Ингибиторы коррозии. М.: Металлургия, 1983, с. 272.
5. N. Ochoa, F. Moran, N. Pébère and B. Tribollet, Corros. Sci., 47 (2005)593.
6. P. Ocón, A.B. Cristobal, P. Herrasti and E. Fatas, Corros. Sci., 47 (2005)649.
7. E.A. Noor, Corros. Sci., 47 (2005) 33.
8. A. Frignani, C. Monticelli, F. Zucchi and G. Trabanelli, Mater. Chem. & phys.92 (2005) 403.
9. M. Karaku, M. ahin and S. Bilgiç, Mater. Chem.& phys. 92 (2005) 565.
10. T.A. Sanaa, Inhibition action of thiosemicabazole and some of its ρ -substituted compounds on the corrosion of iron-base metallic glass alloy in 0.5 M H_2SO_4 at 30 °C, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 510.
11. T. Poornima, J. Nayak, A.N. Shetty, Corrosion of aged and annealed 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid medium, Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010) 56.
12. E.E. Oguzie, Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by Sansevieria trifasciata extract, Corros. Sci. 49 (2007) 1527.
13. S. Martinez, I. Stern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system, Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 83.