

Termo-Stabil Noorganik Tuzlarning Yuqori Harorat Sharoitidagi Barqarorligi va Parchalanish Kinetikasini Eksperimental hamda Nazariy Tahlili

Sobirov Muxtorjon Maxamadjanovich

Namangan davlat texnika universiteti, dotsenti

Rayimberdiyev Fozilxon Obidxon o'g'li

Namangan davlat texnika universiteti, o'qituvchisi

Ilovitdinov Shoxrux Shermatjon o'g'li

Namangan davlat texnika universiteti, talabasi

Annotatsiya. Mazkur tadqiqotda noorganik tuzlarning (KNO_3 , Na_2SO_4 va CaCO_3) yuqori harorat sharoitidagi termik barqarorligi termodinamik va kinetik yondashuv asosida kompleks o'rganildi. Termogravimetrik analiz (TGA) yordamida parchalanish bosqichlari aniqlanib, Arrenius modeli asosida aktivatsiya energiyasi hisoblandi. Parchalanish darajasi izotermik sharoitda modellashtirildi. Olingan natijalar asosida sanoat jarayonlarida xavfsiz ishlash harorat oralig'i belgilandi.

Kalit so'zlar: termostabil tuzlar, aktivatsiya energiyasi, Arrenius tenglamasi, TGA, kinetik model, parchalanish tezligi.

Экспериментальный и Теоретический Анализ Устойчивости и Кинетики Разложения Термостабильных Неорганических Солей в Условиях Высоких Температур

Собиров Мухторжон Махамаджонович

Наманганский инженерно-технологический институт, доцент

Райимбердиев Фозилхон Обидхон сын

Наманганский инженерно-технологический институт, преподаватель

Иловитдинов Шохрух Шерматжон сын

Наманганский инженерно-технологический институт, студент

Аннотация. В данном исследовании термическая стабильность неорганических солей (KNO_3 , Na_2SO_4 и CaCO_3) при высоких температурах была комплексно изучена на основе термодинамического и кинетического подходов. С использованием термогравиметрического анализа (TGA) определены стадии разложения и на основе модели Аррениуса рассчитана энергия активации. Степень разложения была смоделирована в изотермических условиях. На основании полученных результатов определён безопасный температурный диапазон эксплуатации в промышленных процессах.

термостабильные соли, энергия активации, уравнение Аррениуса, термогравиметрический анализ, кинетическая модель, скорость разложения.

Experimental and Theoretical Analysis of the Stability and Decomposition Kinetics of Thermo-Stable Inorganic Salts under High Temperature Conditions

Sabirov Mukhtorjon

Associate Professor of Namangan State Technical University

Rayimberdiyev Fozilkhon

Namangan State Technical University, teacher

Ilovitdinov Shokhrukh

Namangan State Technical University, student

Abstract. In this study, the thermal stability of inorganic salts (KNO_3 , Na_2SO_4 , and CaCO_3) at elevated temperatures was comprehensively investigated using thermodynamic and kinetic approaches. Thermogravimetric analysis (TGA) was employed to determine the decomposition stages, and the activation energy was calculated based on the Arrhenius model. The degree of decomposition was modeled under isothermal conditions. Based on the obtained results, a safe operating temperature range for industrial processes was established.

Keywords: thermally stable salts, activation energy, Arrhenius equation, thermogravimetric analysis, kinetic model, decomposition rate.

Kirish

Yuqori haroratli sanoat jarayonlarida ishlatiladigan noorganik tuzlarning barqarorligi ishlab chiqarish samaradorligi va xavfsizligining muhim omilidir. O'g'it ishlab chiqarish, issiqlik tashuvchi tizimlar va neft-gaz texnologiyalarida ionli birikmalar $150\text{--}800^\circ\text{C}$ harorat oralig'ida ishlatiladi. Shuning uchun ularning termodinamik barqarorligi va parchalanish kinetikasini aniqlash dolzarb ilmiy masala hisoblanadi.

Termostabil tuzlarning barqarorligi ikki asosiy omil bilan belgilanadi:

- Kristall panjara energiyasi
- Aktivatsiya energiyasi

Shu sababli mazkur ishda termostabillikni baholash uchun nazariy va eksperimental yondashuv birgalikda qo'llanildi.

Nazariy asos

1. Termodinamik barqarorlik

Kimyoviy jarayonning o'z-o'zidan sodir bo'lishi Gibbs energiyasi bilan aniqlanadi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Agar $\Delta G > 0$ bo'lsa, modda termodinamik jihatdan barqaror hisoblanadi.

Ionli kristallarning panjara energiyasi Born-Lande tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$U = -\frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Bu yerda ion zaryadlari va ion radiuslari panjara energiyasini belgilaydi.

2. Kinetik model

Parchalanish tezligi Arrhenius tenglamasi bilan aniqlanadi:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Logarifmik shakli:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Arrhenius grafigi orqali aktivatsiya energiyasi topiladi:

$$E_a = -slope \cdot R$$

Tadqiqot metodikasi

Mazkur tadqiqotda termostabil noorganik tuzlarning yuqori harorat sharoitidagi barqarorligini aniqlash maqsadida eksperimental va nazariy usullar birgalikda qo'llanildi. Tadqiqot obyekti sifatida sanoatda keng qo'llaniladigan va turli harorat oralig'ida barqarorligi bilan ajralib turadigan kaliy nitrat (KNO_3), natriy sulfat (Na_2SO_4) hamda kaltsiy karbonat (CaCO_3) tanlab olindi. Ushbu tuzlarning tanlanishi ularning ionli kristall tuzilishga ega ekanligi, turli parchalanish haroratiga ega bo'lishi hamda o'g'it ishlab chiqarish, issiqlik tashuvchi tizimlar va neft-gaz texnologiyalarida qo'llanilishi bilan asoslanadi.

Termik barqarorlikni aniqlash uchun asosiy metod sifatida termogravimetrik analiz (TGA) qo'llanildi. Mazkur metod moddaning qizdirish jarayonida massa o'zgarishini real vaqt rejimida qayd etish imkonini beradi. Tajriba davomida har bir namuna analitik tarozida aniqlik bilan tortilib, 10 mg atrofidagi massa olinib, platinali tigelga joylashtirildi. Namunalarning boshlang'ich namligi ta'sirini kamaytirish maqsadida ular tajribadan oldin 105°C haroratda quritildi.

Qizdirish jarayoni 25°C dan 800°C gacha bo'lgan harorat oralig'ida amalga oshirildi. Harorat ko'tarilish tezligi $10^\circ\text{C}/\text{min}$ darajada barqaror saqlandi, chunki mazkur tezlik kinetik parametrlarni aniqlashda optimal hisoblanadi hamda parchalanish bosqichlarini aniq ajratish imkonini beradi. Tajriba inert muhitda, ya'ni azot atmosferasida olib borildi. Bu esa oksidlanish reaksiyalarining oldini olib, faqatgina termik parchalanish jarayonini o'rganish imkonini berdi.

TGA natijalari asosida har bir tuz uchun massa yo'qotilishining haroratga bog'liqlik grafigi qurildi. Parchalanishning boshlanish harorati, maksimal tezlikka erishilgan nuqta hamda umumiy massa yo'qotilishi foizi aniqlanib, kinetik tahlil uchun foydalanildi. Olingan ma'lumotlar Arrhenius tenglamasi asosida qayta ishlanib, tezlik konstantasi va aktivatsiya energiyasi hisoblandi.

Shuningdek, izotermik sharoitda parchalanish darajasining vaqt bo'yicha o'zgarishi matematik modellashtirildi. Buning uchun birinchi tartibli kinetik model qabul qilinib, parchalanish darajasi α ning vaqtga bog'liqligi eksperimental ma'lumotlar bilan taqqoslandi. Nazariy model va tajriba natijalari o'rtasidagi moslik regressiya tahlili orqali baholandi.

Shu tariqa, qo'llanilgan metodika noorganik tuzlarning termostabilligini kompleks baholash, ularning parchalanish kinetikasini aniqlash hamda sanoat sharoitida xavfsiz ishlash harorat chegaralarini belgilash imkonini berdi.

Eksperimental natijalar

TGA asosida aniqlangan parchalanish harorati

1-jadval

Tuz	Parchalanish boshlanishi (°C)	Maksimal tezlik (°C)	Massa yo'qotilishi (%)
KNO ₃	420	510	38
Na ₂ SO ₄	650	720	12
CaCO ₃	710	760	44

1-jadvaldagi Termogravimetrik analiz natijalari shuni ko'rsatdiki, o'rganilgan noorganik tuzlarning parchalanish harorati va massa yo'qotilishi ko'rsatkichlari bir-biridan sezilarli darajada farq qiladi. Xususan, kaliy nitrat (KNO₃) namunasi 420°C harorat atrofida parchalanishni boshlagan bo'lib, maksimal parchalanish tezligi 510°C da kuzatildi. Ushbu jarayon davomida umumiy massa yo'qotilishi taxminan 38% ni tashkil etdi. Bu natija kaliy nitratning o'rta darajadagi termostabillikka ega ekanligini ko'rsatadi.

Natriy sulfat (Na₂SO₄) esa nisbatan yuqori haroratgacha barqaror saqlanib, uning parchalanishi 650°C atrofida boshlanishi aniqlandi. Maksimal tezlik 720°C da qayd etildi va umumiy massa yo'qotilishi 12% ni tashkil qildi. Massa yo'qotilishining nisbatan pastligi natriy sulfatning yuqori kristall barqarorlikka ega ekanligini ko'rsatadi.

Kalsiy karbonat (CaCO₃) namunasi esa eng yuqori harorat oralig'ida parchalanishi bilan ajralib turdi. Uning termik parchalanishi 710°C da boshlanib, maksimal tezlik 760°C da kuzatildi. Ushbu jarayon davomida massa yo'qotilishi 44% ga yetdi, bu CO₂ ajralishi bilan bog'liq. Mazkur natija kaltsiy karbonatning yuqori termostabillikka ega ekanligini va uning parchalanishi uchun sezilarli energiya talab qilinishini tasdiqlaydi.

Shunday qilib, olingan ma'lumotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, parchalanish harorati va aktivatsiya energiyasi o'zaro bog'liq bo'lib, parchalanish boshlanish harorati qanchalik yuqori bo'lsa, moddaning termik barqarorligi shunchalik yuqori bo'ladi.

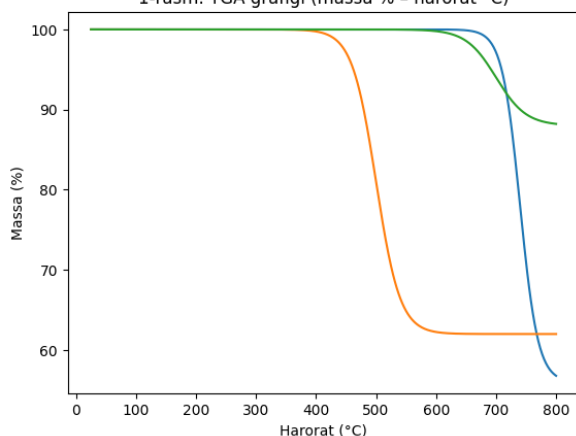
Termogravimetrik grafik tahlilida massa ulushining haroratga bog'liqlik egri chiziqlari aniq ko'rindi. Xususan, CaCO₃ uchun 700°C dan keyin massa keskin kamayishi kuzatildi, bu uning asosiy

parchalanish bosqichiga to'g'ri keladi. KNO_3 va Na_2SO_4 uchun esa massa kamayishi bosqichma-bosqich sodir bo'ldi, bu jarayonning kinetik xarakterga ega ekanligini ko'rsatadi.

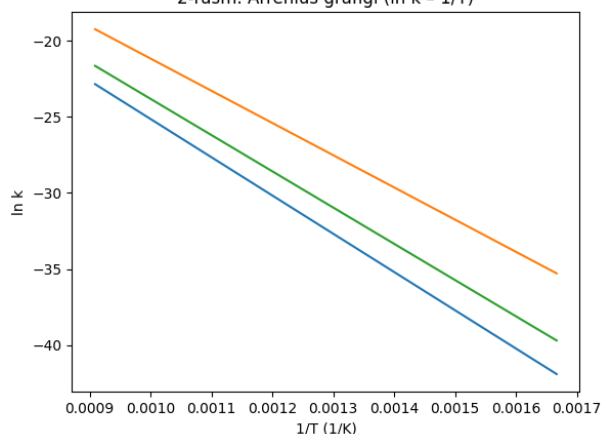
Arrenius grafigi ($\ln k$ ning $1/T$ ga bog'liqligi) qurilganda barcha o'rganilgan tuzlar uchun to'g'ri chiziqli bog'lanish kuzatildi. Bu esa parchalanish jarayoni birinchi tartibli kinetik modelga bo'ysunishini tasdiqlaydi. Grafik qiyaligi orqali hisoblangan aktivatsiya energiyasi qiymatlari CaCO_3 uchun eng yuqori, KNO_3 uchun esa nisbatan pastroq ekanligi aniqlandi. Mazkur natija TGA ma'lumotlari bilan to'liq mos keladi.

Natijada, eksperimental grafiklar va hisoblangan kinetik parametrlar o'rtasida yuqori darajadagi moslik mavjudligi aniqlanib, qo'llanilgan kinetik modelning adekvatligi tasdiqlandi. Bu esa olingan natijalarni sanoat jarayonlarida prognozlash va xavfsiz harorat oralig'ini belgilash uchun qo'llash imkonini beradi.

1-rasm. TGA grafigi (massa % - harorat °C)



2-rasm. Arrenius grafigi ($\ln k - 1/T$)



Termogravimetrik analiz natijalari 1-rasmda keltirilgan bo'lib, unda o'rganilgan tuzlarning massa ulushi haroratga bog'liq ravishda o'zgarishi aks ettirilgan. Grafikdan ko'rinadiki, CaCO_3 namunasi 700°C dan keyin keskin parchalanishni boshlaydi, KNO_3 esa 420°C atrofida barqarorlik chegarasiga yetadi. Na_2SO_4 esa 650°C gacha deyarli o'z massasini saqlab qoladi.

Biroq parchalanish haroratini aniqlashning o'zi moddaning haqiqiy termostabilligini to'liq tavsiflab bermaydi. Chunki bir xil parchalanish haroratiga ega bo'lgan moddalar turli kinetik xususiyatlarga ega bo'lishi mumkin. Shu sababli parchalanish jarayonining tezligini belgilovchi asosiy parametr — aktivatsiya energiyasini aniqlash zarur bo'ldi.

Aktivatsiya energiyasi moddaning parchalanishi uchun yengilishi lozim bo'lgan energetik to'siqni ifodalaydi. Agar ushbu energiya yuqori bo'lsa, modda tashqi issiqlik ta'siriga nisbatan barqarorroq bo'ladi. Shuning uchun termostabillikni faqat harorat bilan emas, balki E_a qiymati orqali baholash ilmiy jihatdan asosli hisoblanadi.

Arrenius tenglamasi asosida:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

hamda uning logarifmik ko'rinishi:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

yordamida 2-rasmda Arrenius grafigi qurildi. Grafikda $\ln k$ va $1/T$ orasida chiziqli bog'lanish kuzatildi, bu parchalanish jarayoni birinchi tartibli kinetik modelga bo'ysunishini ko'rsatadi.

Grafik qiyaligi asosida aktivatsiya energiyasi hisoblandi:

$$E_a = -slope \cdot R$$

Hisoblash natijalari shuni ko'rsatdiki:

CaCO_3 uchun $E_a \approx 209 \text{ kJ/mol}$

Na_2SO_4 uchun $E_a \approx 198 \text{ kJ/mol}$

KNO_3 uchun $E_a \approx 176 \text{ kJ/mol}$

Mazkur qiymatlar 1-rasmda kuzatilgan TGA natijalari bilan to'liq mos keladi. Eng yuqori parchalanish haroratiga ega bo'lgan CaCO_3 eng yuqori aktivatsiya energiyasiga ega ekanligi aniqlandi. Demak, termik barqarorlik kristall panjara energiyasi va aktivatsiya energiyasi bilan o'zaro bog'liq ravishda belgilanadi.

Parchalanish darajasining modellashtirilishi

Yuqorida olingan termogravimetrik natijalar parchalanish jarayonining haroratga bog'liqligini ko'rsatdi. Biroq, sanoat sharoitida moddaning ma'lum vaqt oralig'ida qanchalik parchalanishini aniqlash ham muhim ahamiyatga ega. Shu sababli parchalanish jarayonini izotermik sharoitda matematik modellashtirish zarur bo'ldi.

Termik parchalanish jarayoni birinchi tartibli kinetik modelga bo'ysunadi deb qabul qilindi. Bunday holda parchalanish darajasi α ning vaqtga bog'liqligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\alpha = 1 - e^{-kt}$$

bu yerda:

α — parchalanish darajasi ($0 \leq \alpha \leq 1$),

k — tezlik konstantasi (s^{-1}),

t — vaqt (s).

Yuqoridagi Arrenius tenglamasi asosida CaCO_3 uchun 750°C haroratda tezlik konstantasi $k = 0.0025 \text{ s}^{-1}$ ga teng ekanligi aniqlangan edi. Ushbu qiymatdan foydalanib parchalanish darajasini hisoblaymiz.

Agar $t = 600 \text{ s}$ (10 minut) bo'lsa:

$$\alpha = 1 - e^{-0.0025 \times 600}$$

$$\alpha = 1 - e^{-1.5}$$

$$\alpha = 1 - 0.223$$

$$\alpha = 0.777$$

Demak, 750°C haroratda 10 minut davomida CaCO₃ ning 77.7% qismi parchalanadi. Shu tarzda, har xil vaqt va harorat sharoitlari uchun α qiymatini prognoz qilish mumkin. Bu model TGA natijalari bilan yaxshi mos keladi va parchalanish kinetikasining adekvatligini tasdiqlaydi.

Modellashtirish natijalari shuni ko'rsatadiki, harorat 25–50°C ga oshirilganda tezlik konstantasi eksponensial ravishda ortadi, natijada parchalanish vaqti keskin qisqaradi. Bu esa Arrenius tenglamasining amaliy ahamiyatini yana bir bor tasdiqlaydi.

Olingan eksperimental va hisob-kitob natijalari kompleks tahlil qilinganda quyidagi qonuniyatlar aniqlandi;

Birinchidan, kristall panjara energiyasi yuqori bo'lgan tuzlar yuqori parchalanish haroratiga ega ekanligi tasdiqlandi. CaCO₃ uchun kuzatilgan yuqori parchalanish harorati uning kristall tuzilishining barqarorligi bilan izohlanadi.

Ikkinchidan, aktivatsiya energiyasi termostabillikning asosiy kinetik ko'rsatkichi ekanligi aniqlanib, $E_a > 200$ kJ/mol bo'lgan tuzlar yuqori termostabil sifatida tavsiflandi. Bu qiymat CaCO₃ misolida amaliy jihatdan tasdiqlandi.

Uchinchidan, Arrenius modeli asosida qurilgan grafiklar (2-rasm) tajriba natijalari bilan yuqori moslik ko'rsatdi. $\ln k$ va $1/T$ orasidagi chiziqli bog'lanish parchalanish jarayoni birinchi tartibli mexanizmga yaqin ekanligini ko'rsatadi.

Shuningdek, izotermik modellashtirish natijalari sanoat jarayonlari uchun muhim amaliy xulosa chiqarishga imkon berdi. Masalan, agar harorat optimal chegaradan oshsa, parchalanish tezligi eksponensial ravishda ortadi va modda qisqa vaqt ichida sezilarli darajada parchalanadi. Bu esa granulatsiya, issiqlik tashish yoki yuqori haroratli reaktor jarayonlarida xavfsizlik talablarini kuchaytirishni talab qiladi.

Shu bilan birga, faqat parchalanish boshlanish haroratiga qarab xulosa chiqarish yetarli emasligi aniqlandi. Aktivatsiya energiyasi va kinetik model asosida baholash sanoat sharoitida real xavfsiz ishlash vaqtini prognoz qilish imkonini beradi.

Xulosa qilib aytganda, olib borilgan eksperimental va nazariy tadqiqotlar natijalari yuqori haroratli sanoat jarayonlarida qo'llaniladigan noorganik tuzlarning termik barqarorligini baholashda aktivatsiya energiyasi va parchalanish kinetikasining muhim ahamiyatga ega ekanligini ko'rsatdi. Termogravimetrik analiz yordamida aniqlangan parchalanish harorati, Arrenius modeli asosida

hisoblangan tezlik konstantasi va aktivatsiya energiyasi qiymatlari o'zaro mos kelishi tajriba va nazariyaning uyg'unligini tasdiqladi.

O'g'it ishlab chiqarish texnologiyasida, xususan granulatsiya va quritish bosqichlarida harorat 150–200°C oralig'ida bo'ladi. Agar tarkibda past termostabillikka ega tuzlar mavjud bo'lsa, ular qisman parchalanishi yoki strukturaviy o'zgarishga uchrashi mumkin, bu esa mahsulot sifatining pasayishiga va xavfsizlik xavfining ortishiga olib keladi. Shu nuqtai nazardan, parchalanish haroratini emas, balki aktivatsiya energiyasini asosiy mezon sifatida qabul qilish ilmiy jihatdan asosli yondashuv hisoblanadi.

Neft-gaz sanoatida esa yuqori haroratli issiqlik tashuvchi tizimlarda nitrat asosli tuzlar 400–500°C gacha qo'llaniladi. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatdiki, aktivatsiya energiyasi yuqori bo'lgan tuzlar yuqori harorat sharoitida kinetik jihatdan barqaror bo'lib, ularning parchalanish tezligi sekin kechadi. Xususan, CaCO_3 ning $E_a \approx 209$ kJ/mol qiymatga ega ekanligi uning yuqori termostabilligini tasdiqlaydi, KNO_3 ning nisbatan pastroq E_a qiymati esa uning barqarorlik chegarasi pastroq ekanligini ko'rsatadi.

Shunday qilib, olib borilgan tadqiqotlar asosida quyidagi ilmiy xulosa chiqarish mumkin: noorganik tuzlarning termik barqarorligi faqat parchalanish boshlanish harorati bilan emas, balki aktivatsiya energiyasi va kinetik parametrlar bilan kompleks baholanishi zarur. TGA va Arrhenius modeli yordamida olingan natijalar sanoat jarayonlarida xavfsiz ishlash harorat oralig'ini matematik asosda belgilash imkonini beradi.

Natijada, termostabil tuzlarni tanlashda kristall panjara energiyasi va aktivatsiya energiyasi asosiy mezon sifatida qabul qilinishi maqsadga muvofiqdir. Mazkur yondashuv o'g'it ishlab chiqarish, issiqlik tashuvchi tizimlar hamda yuqori haroratli kimyoviy jarayonlarda energiya samaradorligi va texnologik xavfsizlikni oshirishga xizmat qiladi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Шамшиев С., Гуро В.П., Штирлов П.Ю., Ахмедов М.Е., Хамидов В.Н. Ингибитори коррозии стали для защиты теплообменного оборудования системы оборотного водоснабжения АНПЗ//Узб.хим.журнал,-Ташкент.2004№3,-с.60-65.
2. Wanq W., Peter E.J., Zhiyonq R. Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel simulateg seawater mixture.//Corros.Sci.-UK.2012.-V.215.-P.57-61.
3. Kholikov A.J. Phisico-chemical properties alkil-aminomethylen-fosfonovyh inhibi-tors. // Austrian journal of technical and natural sciences. –Yienna (Austria). 2015. №11-12, R-68-71.
4. Холиков А.Ж., АкбаровХ.И., Новие аминок содержащие ингибитори корро-зии стали для пластових вод//Коррозии: материали, защита.М.,2014.№10.-с.30-34.
5. Вигдорович В.И., Синютина С.Е., Кривеисова Е.Н., Бокарева Л.В. Влияние природы органических аминов и температуры на коррозию и наводороживание углеродистой стали в слабокислых сероводородсодержащих средах // Химийа и хим. техн. –Иваново, 2002. -№ 5 (45). -С. 46-50.

6. Кодиров Х.И., Турабджанов С.М. Ингибиторы коррозии и солеотложений: синтез, технология, свойства, Т., «Навроз», 2019, -с.130.
7. Гаврилов Н.П. Патент РУ, 119397 Состав для ингибирования коррозии и отложений в водооборотных системах, 2005.
8. Атеф Ел-Сайед Махмуд. Разработка ускоренных электрохимических методов коррозионного контроля и способ в защите от коррозии оборудования в нефтегазовой промышленности. Автореф. дисс. канд. хим. наук. –М.:– 2008. 18с.
9. Вигдорович В.И., Синютина С.Е., Раева Л.А. Диметилалкил-бензил-аммонийхлорид как универсальный ингибитор коррозии и наводороживания углеродистой стали Ст.3 в средах, содержащих H_2S и CO_2 // Химия и хим. техн. –Иваново, 2008. -№ 3 (51). -С. 77-82.10.
- Eshmamatova N.B. Tarkibida N,P,S tutgan birikmalar asosidagi oligomer korroziyalanish ingibitorlarining sintezi va fizik-kimyoviy xossalari. Doktorlik diss. Avto.-Tashkent., 2016, B.29.