

Г.М. Резніченко, к.т.н., викладач, НУЦЗУ

РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ ТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ

(представлено д-ром техн. наук Кривцовой В.І.)

Запропонована методика обробки даних термічного аналізу при дослідженні процесів горіння твердих матеріалів та їх сумішей, яку можна використовувати для порівняння кінетики декількох процесів, а також для вивчення впливу домішок на процес горіння твердих матеріалів.

Ключеві слова: термічний аналіз, окиснення, горіння твердих матеріалів, інгібітори.

Постановка проблеми. Для забезпечення пожежної безпеки при будівництві та організації технологічних процесів, а також для розробки засобів та способів вогнезахисту та пожежогасіння проводять дослідження особливостей процесу горіння твердих речовин та матеріалів. Найчастіше метою таких робіт є визначення імовірності запалу, стадійності процесу, критичних температур, складу продуктів горіння, вивчення механізму зменшення швидкості хімічної реакції або хімічного гальмування швидкості реакції (зниженні швидкості тепловиділення в зоні реакції, розширенні зони реакції) та знаходження нових екологічно безпечних інгібіторів.

Тому розробка методики дослідження процесу горіння твердих матеріалів є актуальною задачею для спеціалістів як пожежної безпеки, так і хімічної технології.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Одним з найпоширеніших і простих методів дослідження процесу горіння твердих матеріалів є диференціальний термічний метод аналізу [1], що дозволяє вивчати кінетику взаємодії твердих компонентів та газів за участю рідких фаз. Але, не дивлячись на всі переваги методу, він має й недоліки, а саме: не враховуються особливі характеристики зразків (теплоємність, кількість та інші), зміна положення термопар у шарі, геометрична форма та матеріал тигля, висота шару зразка, вміст еталона, його кількість, а також швидкість нагрівання, що призводить до похибки в результатах.

У теперішній час для усунення цих недоліків застосовують математичні методи. Так, Мелінг і Вилбурн [1] показали, що форма піка кривої диференціального термічного аналізу (ДТА) залежить від швидкості нагріву, діаметра зразка та положення спаю термопари. Найбільший вплив на форму піка та його зсув оказує різниця теплоємностей зразка та еталона, нерівномірне нагрівання, зміна теплоємності зразка, швидкість подачі та відбору тепла. Ці параметри було враховано в моделі, які запропонува-

ли автори роботи [2], де показана можливість використання методів численого диференціювання для знаходження екстремумів кривих ДТА.

Слід зазначити, що при дослідженні термічних процесів, які відбуваються під час нагріву суміші твердих компонентів близьких за властивостями, досить часто відбувається накладення піків кривих ДТА і стає майже неможливо визначити внесок кожного з процесів у формуванні піка. Крім того, навіть якщо крива ДТА має чіткий пік, визначити кінетичні характеристики процесу (енергію активації, передекспоненціальний множник) досить важко.

Для розрахунку енергії активації найчастіше застосовують графічні методи [3], що засновані на пошуку залежності характерних параметрів піку кривої ДТА від температури або оберненої температури у логарифмічних координатах. В результаті отримують пряму, тангенс кута нахилу якої відповідає значенню формальної енергії активації, а точка, в якій ця пряма перетинає вісь абсцис, визначає значення передекспоненціального множника. Однак, слід зазначити, що значним недоліком цих методів є низька точність отриманих значень кінетичних параметрів.

В літературі наведено відомості про дослідження кінетики процесів за даними термічного аналізу та визначення формальної енергії активації, передекспоненціального множника й порядку реакції для процесів кристалізації різноманітних речовин [4], вулканізації каучуку [5], обпалу керамічних матеріалів [6], твердіння епоксидної смоли [7] та процесів у полімерах [8] й вибухонебезпечних матеріалів [9] за різних температур.

Методика визначення формальної енергії активації полягає в тому, що спочатку за рівнянням Ареніуса (1) будують кілька теоретичних моделей піку кривої ДТА, підставляючи різні значення енергії активації, передекспоненціального множника і порядку реакції.

$$-\frac{dC}{d\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot f(a), \quad (1)$$

де A – передекспоненціального множник; E – енергія активації, Дж; R – універсальна газова стала ($8,31441 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$); T – температура, К; $f(a)$ – коефіцієнт, що відповідає порядку реакції.

Потім методом підбору вибирають ту теоретичну модель піку кривої ДТА, яка найбільш повно співпадає з піком на експериментальній кривій, і таким чином визначають значення передекспоненціального множника, енергії активації і порядку реакції [10, 11]. На відміну від графічних методів, ці методи мають більш високу точність та збіжність результатів, однак вони не дозволяють визначити кінетичні показники процесів, що протікають при близьких температурах в одному зразку. Крім того, дані методи не враховують зміну теплоємності зразка при підвищенні температури, фазових переходах, форми тигля, що використовується для аналізу, та інших властивостей приборів та матеріалів, що досліджуються.

Постановка завдання та його вирішення. Метою даної роботи було створення методики обробки даних термічного аналізу твердих матеріалів та їх сумішей, що дозволила визначати кінетичні показники, співвіднести їх з визначеними фізико-хімічними процесами, а також врахувати систематичні похибки, особливості прибору та зразків, що досліджуються.

При розробці такої методики використовувалися дані термічного аналізу різних твердих матеріалів отриманих на приборах типу системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey.

При нагріванні твердих сумішей в зразку можуть протікати кілька процесів, що відображається на кривій ДТА у вигляді піків (рис. 1), які, в залежності від властивостей досліджуваних речовин, можуть мати різну висоту, ширину, спрямованість (знак) і положення максимуму, причому піки можуть збігатися, накладатися, впливати один на одного. Тому першим етапом обробки даних термічного аналізу запропоновано проводити поділ кривої ДТА на піки окремих процесів з визначенням їх параметрів.

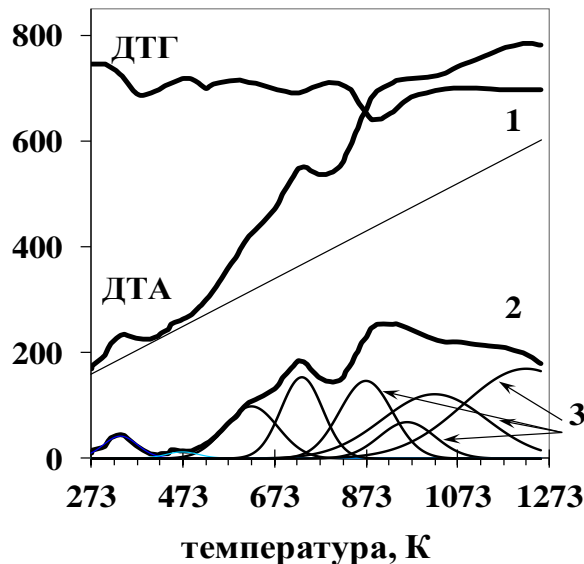


Рис. 1. Приклад кривих, отриманих диференціальним термічним аналізом: 1 – крива тренда; 2 – перетворена крива ДТА; 3 – криві окремих термічних процесів

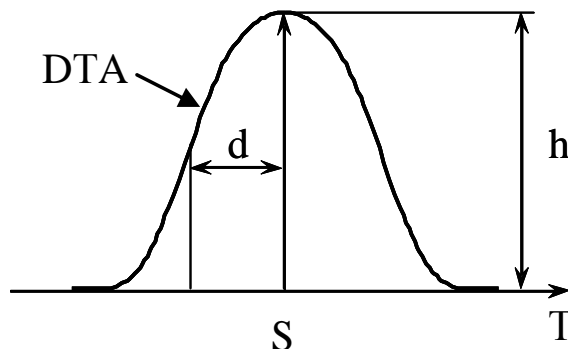


Рис. 2. Вид декомпозиційного піка

Аналіз різних кривих ДТА показав, що форма піка може змінюватися в залежності від швидкості нагріву, однак при плануванні експерименту для твердофазних реакцій зазвичай вибирають таку швидкість нагріву, що твердофазна реакція добре описується кривою Гауса. Тому нами в якості основної форми піку реальної залежності теплового ефекту на кривій ДТА була обрана саме Гаусова крива (рис. 2). При сильно асиметричних залежностях (дуже повільні процеси, фазові перетворення, автокаталітичні процеси і т.п.) реальна крива може бути представлена за допомогою 2-х і більше кривою Гауса (5 і 6 рис. 3). Використання інших більш складних залежностей можливо, але не має практичного значення, так як в цьому випадку розрахунки сильно ускладнюються.

У методиці обробки даних було враховано, що на деяких приладах отримують дані зміни температури зразка відносно кривої тренду (1 рис. 1), форма якої залежить від характеристик приладу, еталона і досліджуваного зразка. У найпростішому випадку крива тренда може бути представлена у вигляді прямої, в інших випадках крива тренда описується поліноміальною залежністю.

В результаті загальний вигляд моделі пропонується представити наступним чином

$$DTA = K_0 + K_1 \cdot T + h_1 \cdot \exp \left[- \left(\frac{T - S_1}{d_1} \right)^2 \right] + \dots + h_n \cdot \exp \left[- \left(\frac{T - S_n}{d_n} \right)^2 \right], \quad (2)$$

де K_0 , K_1 – коефіцієнти, що впливають на стан апроксимуючої прямої (або кривої тренду); h – висота n -го піку; d – коефіцієнт, що відповідає ширині піка; S – коефіцієнт, що показує положення екстремуму піку; T – поточне значення температури; n – кількість піків.

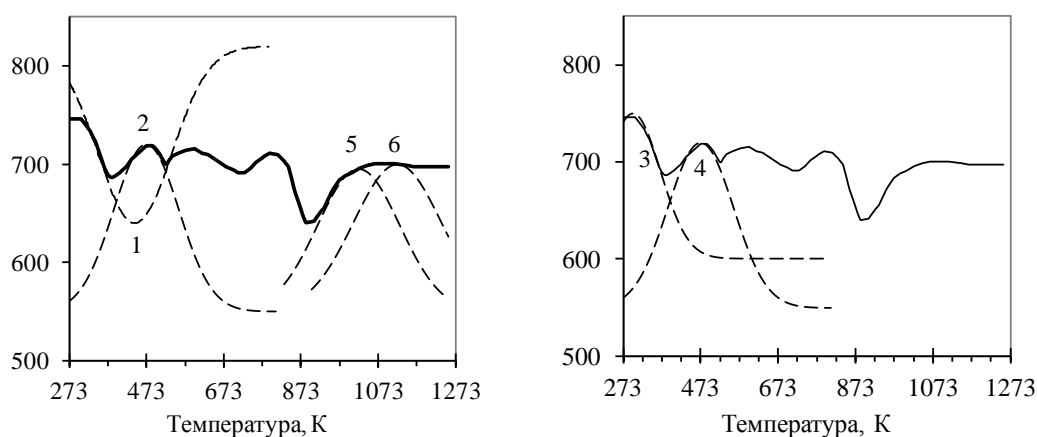


Рис. 3. Приклад можливих варіантів декомпозиції кривої ДТА на окремі піки: 1 – 6 декомпозиційні піки

Це дозволить здійснювати декомпозицію піків в декількох варіантах, а саме при накладанні піків з позитивними і негативними значеннями h (1 і 2 рис. 3), або при накладанні тільки з позитивними значеннями h (4, 5 рис. 3). У цьому випадку необхідно провести спільний аналіз кривих ДТА і ДТГ, який дозволяє визначити можливі в даному інтервалі фізико-хімічні процеси. Більш вірогідним коефіцієнтом S і h буде такий, який буде збігатися зі значенням S для кривої ДТГ. Піки на кривій ДТА можуть бути зміщені відносно піків ДТГ, так як швидкість, з якою тепло подається і відбирається, не може бути нескінченно велика, тобто має кінцеву величину. Величина зсуву залежить і від конструктивних особливостей приладу, а також від теплопровідності і теплоємності досліджуваного матеріалу, еталона і матеріалів тиглів. Слід зауважити, що при підвищенні температури і в результаті перебігу в зразку реакцій, теплоємність може змінюватися, і відповідно буде змінюватися величина зсуву. Однак на практиці величина зсуву не перевищує 5-10 К.

Таким чином, крива ДТА може бути розділена на окремі піки (3 рис. 1), кожен з яких описує деяку взаємодію компонентів суміші або фізико-хімічний процес (випаровування вологи, плавлення, сублімація, фазовий перехід і ін.) та характеризується коефіцієнтами S, h та d . На підставі зіставлення значень отриманих коефіцієнтів можна кількісно визначати інтенсивність процесів та температури початку та максимуму процесу горіння кожного з компонентів суміші.

Висновок. Запропоновано методику обробки даних термічного аналізу, яка складається з обробки експериментальних даних та ідентифікації (виділення) піків окремих процесів, що дозволить проводити дослідження процесу горіння твердих матеріалів та їх сумішей з різними добавками для визначення їх впливу на процес, а також провести порівняльний аналіз процесів при зміні складу зразка і швидкості нагріву.

ЛІТЕРАТУРА

1. Melling R., Willburn F.W., Macintosh R. M. Differential Thermal Analysis // Anal. Chem. – 1969. – № 41. – P. 263-278.
2. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 456 с. ил.
3. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. пособие для хим. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 391 с.
4. D. Nataray, K. Prabakar, SA.K. Narayandass, D. Mangalaraj Determination of kinetic parameters of Bi₂Se₃ thin films by computation // Cryst. Res. Techol. – 2000. – 35, N9. – P.1087-1094.

5. E. Kaisersberger, J. Opfermann Kinetic evaluation of exothermal reactions measured by DSC results // *Thermochimica Acta.* – 1991. – N 187. – P. 151-158.

6. J. Opfermann, J. Blumm and W.D. Emmerich Simulation of the sintering behavior of a ceramic green body using advanced thermokinetic analysis results // *Thermochimica Acta.* – 1997. – N 318. – P. 213-220.

7. H.J. Flammersheim, J. Opferman Formal kinetic evaluation of reactions with partial diffusion control results // *Thermochimica Acta.* – 1999. – N 337. – P. 141-148.

8. H.J. Flammersheim Formal-kinetic evaluation of polyaddition reactions — results of a round-robin test, initialised by the working group 'Polymers' of the German Society for Thermal Analysis (GEFTA) // *Thermochimica Acta.* – 2002. – N 361. – P. 21-29.

9. J. Opfermann, W. Hädrichb Prediction of the thermal response of hazardous materials during storage using an improved technique results // *Thermochimica Acta.* – 1995. – N 263. – P. 29-50.

10. J. Opferman, E. Kaisersberger, H.J. Flammersheim Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations // *Thermochimica Acta.* – 2002. – N 391. – P. 119-127.

11. A.K. Burnham Computational aspects of kinetic analysis. Part D: The ICTAC kinetics project – multi-thermal–history model-fitting methods and their relation to is conversional methods results // *Thermochimica Acta.* – 2000. – N 355. – P. 165-170.

А.М. Резниченко

Разработка методики исследования процесса горения твердых материалов

Предложена методика обработки данных термического анализа при исследовании процессов горения твердых материалов и их смесей, которую можно использовать для сравнения кинетики нескольких процессов, а также для изучения влияния добавок на процесс горения твердых материалов.

Ключевые слова: термический анализ, окисление, горение твердых материалов, ингибиторы.

A.M. Reznichenko

The development of methods for studying the combustion of solid materials

A method of thermal analysis data for studying the combustion of solid materials and mixtures which can be used to compare the kinetics of several processes and to study the influence of additives on the combustion process of solid materials.

Keywords: thermal analysis, oxidation, combustion solids, inhibitors.