

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

## **ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ ТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ**

(представлено д.т.н. Кривцовою В.І.)

Проаналізовано методику обробки даних термічного аналізу при дослідженні процесів горіння твердих матеріалів та їх сумішей, що використовують для порівняння кінетики декількох процесів та для вивчення впливу домішок на процес горіння твердих матеріалів. Запропоновано враховувати несиметричність термічних кривих. Наведено послідовність визначення формальної енергії активації та передекспоненційного множника рівняння Ареніуса для процесів горіння твердих матеріалів.

**Ключові слова:** термічний аналіз, окиснення, горіння твердих матеріалів, інгібітори.

**Постановка проблеми.** Повноцінне дослідження проблеми інгібуючих властивостей різноманітних сполук у процесі горіння твердих матеріалів набуває особливо важливого значення для фахівців у сфері пожежної, техногенної та екологічної безпеки. Дійсно, від розуміння сутності даної проблематики значної мірою залежить застосування нових або існуючих речовин для зниження швидкості та інтенсивності горіння, що визначається на підставі порівняння кінетики декількох процесів.

Визначити інгібуючий або каталітичний вплив на процеси горіння можливо декількома способами, але одним з найпростіших та малозатратних методів дослідження процесу горіння твердих матеріалів є диференціальний термічний аналіз, використання якого можливо при наявності методики обробки даних, що враховує всі особливості твердофазних реакцій, способів проведення дослідження та обладнання, яке застосовується для дослідів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** 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 [1].

Крім того, проведено дослідження кінетики процесів за даними термічного аналізу та визначення формальної енергії активації, передекспоненційного множника й порядку реакції для процесів кристалізації різноманітних речовин [2], вулканізації каучуку [3], обпалу керамічних матеріалів [4], твердіння епоксидної смоли [5] та процесів у полімерах [6] й вибухонебезпечних матеріалів [7] за різних температур.

**Постановка завдання та його вирішення.** Наведена робота є продовженням досліджень кінетики твердофазних реакцій за допомогою термічного аналізу [1], де було запропоновано рівняння (1), що дозволило

здійснювати декомпозицію піків кривої ДТА за окремими процесами, кожен з яких описує деяку взаємодію компонентів суміші або фізико-хімічний процес (випаровування вологи, плавлення, сублімація, фазовий перехід і ін.)

$$DTA = K_0 + K_1 \cdot T + h_1 \cdot \exp\left[-\left(\frac{T - S_1}{d_1}\right)^2\right] + \dots + h_n \cdot \exp\left[-\left(\frac{T - S_n}{d_n}\right)^2\right], \quad (1)$$

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.

Форма піків, що описують термічні процеси, обрана у вигляді симетричної кривої Гауса, а теоретичні піки, отримані на основі рівняння Ареніуса, мають несиметричну форму, тому замість рівняння (2) було запропоновано рівняння (3), яке більш точно апроксимує експериментальні дані

$$-\frac{dC}{d\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot f(a), \quad (2)$$

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{\exp(A) \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)}{\left(\exp\left(-\exp\left(\frac{T - K_3}{K_4}\right)\right) + \exp\left(\exp\left(\frac{T - K_3}{K_4}\right)\right)\right) \cdot \frac{1}{2}} \approx h_n \cdot \exp\left[-\left(\frac{T - S_n}{d_n}\right)^2\right], \quad (3)$$

де  $A$  – передекспоненційний множник;  $E$  – енергія активації, Дж;  $R$  – універсальна газова стала ( $8,31441 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ );  $T$  – температура, К;  $f(a)$  – коефіцієнт, що відповідає порядку реакції;  $K_3$ ,  $K_4$  – коефіцієнти, що впливають на форму піка.

Рівняння (3) складається з двох частин: чисельник показує внесок хімічної складової, а знаменник – внесок особливостей приладу і зразка на форму кривої.  $K_3$ ,  $K_4$  – дозволяють визначити наскільки швидко зменшуються термічні процеси на початку та в кінці взаємодії.

Розраховані за запропонованою методикою значення передекспоненційного множника залежать від швидкості нагріву і конкретних особливостей зразка, тому використовувати їх для прогнозування процесів при переході від лабораторних досліджень до досліджень в більших масштабах необхідно з обережністю. Однак цей метод можна ефективно використовувати для порівняння кінетики декількох процесів (рівняння 4), наприклад, для вивчення впливу оксидів перехідних металів на процес окислення твердих матеріалів, де швидкість процесу, отриману для окислення твердого матеріалу (еталон) порівнюють зі швидкістю окислення цього ж матеріалу з добавкою

$$\Delta r = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) - A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{R \cdot T}\right), \quad (4)$$

де  $\Delta r$  – різниця швидкостей реакцій, що відбуваються в еталонному зразку та в зразку з добавкою;  $A$ ,  $A_0$  – передекспоненційний множник, отриманий для зразка з добавкою та для еталонного зразка відповідно;  $E$ ,  $E_0$  – формальна енергія активації, отримана для зразка з добавкою та для еталонного зразка, відповідно.

Якщо  $\Delta r > 0$ , то добавка позитивно впливає на швидкість розглянутого процесу, тому

$$\exp\left(A' - \frac{E}{R \cdot T}\right) > \exp\left(A'_0 - \frac{E_0}{R \cdot T}\right); \quad (5)$$

$$A' - \frac{E}{R \cdot T} > A'_0 - \frac{E_0}{R \cdot T}; \quad (6)$$

$$\Delta A > \frac{\Delta E}{R \cdot T}. \quad (7)$$

Оскільки виконання нерівності (5) залежить не тільки від  $E$  і  $A$ , а й від температури, тому були розглянуті чотири можливих варіанти співвідношення між  $E$  і  $A$  еталонного та досліджуваного процесів за різних температур:

якщо  $\Delta E > 0$  і  $\Delta A < 0$ , еталонний процес протікає швидше ніж той що досліджується за будь-якої температури;

якщо  $\Delta E > 0$  і  $\Delta A > 0$ , існує температура, вище якої процес, що досліджується йде повільніше еталонного;

якщо  $\Delta E < 0$  і  $\Delta A < 0$ , еталонний процес протікає повільніше ніж той що досліджується при будь-якій температурі;

якщо  $\Delta E < 0$  і  $\Delta A > 0$ , існує температура, вище якої еталонний процес йде повільніше ніж той що досліджується.

Отже, за значеннями формальної енергії активації і передекспоненційного множника (константи швидкості) можна визначити характер впливу температури та добавки на швидкість процесу.

**Висновок.** З метою дослідження інгібуючих властивостей сполук у процесі горіння твердих матеріалів вдосконалено методику обробки даних термічного аналізу, що складається з трьох основних етапів:

1. Ідентифікація (виділення) піків окремих процесів.
2. Визначення кінетичних характеристик процесів (передекспоненційного множника і формальної енергії активації);
3. Уточнюючий розрахунок, на підставі якого визначається порядок реакції, вплив характеристик приладу і особливостей зразка на форму кривої, що описує процес.

Таким чином, вдосконалена методика дозволяє виділити піки окремих процесів на термограмі, отриманої для суміші твердих компонентів при нагріванні, визначити формальну енергію активації і передекспоненційний множник, провести порівняльний аналіз процесів при зміні складу зразка і швидкості нагріву.

## ЛІТЕРАТУРА

6. Резніченко Г.М. Розробка методики дослідження процесу горіння твердих матеріалів / Г.М. Резніченко // Проблеми пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Х. : НУГЗУ, 2016. – Вып. 39. – С. 231-246. – Режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol39/Reznichenko.pdf>.
7. Nataray D. Determination of kinetic parameters of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films by computation / D. Nataray, K. Prabakar, SA.K. Narayandass, D. Mangalaraj // Cryst. Res. Technol. – 2000. – 35, №9. – P.1087–1094.
8. Kaisersberger E. Kinetic evaluation of exothermal reactions measured by DSC results / E. Kaisersberger, J. Opfermann // Thermochemica Acta. – 1991. – № 187. – P. 151-158.
9. Opfermann J. Simulation of the sintering behavior of a ceramic green body using advanced thermokinetic analysis results / J. Opfermann, J. Blumm and W.D. Emmerich // Thermochemica Acta. – 1997. – № 318. – P. 213–220.
10. Flammersheim H.J. Formal kinetic evaluation of reactions with partial diffusion control results / H.J. Flammersheim, J. Opfermann // Thermochemica Acta. – 1999. – № 337. – P. 141-148.
11. Flammersheim H.J. 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) / H.J. Flammersheim // Thermochemica Acta. – 2002. – № 361. – P. 21-29.
12. Opfermann J. Prediction of the thermal response of hazardous materials during storage using an improved technique results / J. Opfermann, W. Hädrichb // Thermochemica Acta. – 1995. – № 263. – P. 29-50.

Г.М. Резніченко

**Совершенствование методики исследования процесса горения твердых материалов**

Проведен анализ методики обработки данных термического анализа при исследовании процессов горения твердых материалов и их смесей, используемых для сравнения кинетики нескольких процессов. Предложено учитывать несимметричность термических кривых. Приведена последовательность определения формальной энергии активации и предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса для процессов горения твердых материалов.

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

**A.M. Reznichenko**

**Perfection methodology of research of the process of combustion of solid materials**

The analysis of the thermal analysis data processing method in the investigation of combustion processes of solid materials and mixtures thereof, are used to compare the kinetics of several processes. It is proposed to take into account the asymmetry of the thermal curves. The sequence of the formal definition of the activation energy and pre-exponential factor of the Arrhenius equation for the combustion processes of solid materials.

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