



Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут Сумського державного університету
Центральний науково-дослідний інститут
озброєння та військової техніки Збройних сил України
Державне підприємство
«Державний науково-дослідний інститут хімічних продуктів»
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради
Казенне підприємство «Шосткинський казенний завод «Імпульс»
Казенне підприємство «Шосткинський казенний завод «Зірка»

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ: НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО

МАТЕРІАЛИ
III Міжнародної
науково-практичної конференції
(м. Шостка, 23-25 листопада 2016 року)



УДК 541.124:543.226

РОЗРАХУНОК КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ЗА ДЕРИВАТОГРАФІЧНИМИ ДАНИМИ

А.Л. Концевой, С.А. Концевой

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Перемоги, 37, м. Київ, 03056
kontsev@xtf.kpi.ua

Дериватографічне дослідження базується на нагріві зразка з постійною швидкістю зростання температури. Це дозволяє виявити і вивчити особливості екзо- і ендотермічних процесів хімічного перетворення. Крива термогравіметричного (ТГ) аналізу описує втрату маси зразка від температури (тобто отримана в неізотермічних умовах) і може замінити серію ізотермічних кривих залежності ступеня перетворення від часу, що дозволяє вивчити кінетичні закономірності процесу (топохімічного, наприклад).

В ізотермічних умовах швидкість процесу розкладання дорівнює:

$$W = \frac{dx}{dt} = k_0 [\exp(-E / RT)] \cdot f(x) \quad (1)$$

де x – ступінь перетворення, частка; $x = \frac{g}{G}$, g і G – поточна і максимальна втрата маси, мг; t – час, хв.; k_0 – передекспоненційний множник, 1/хв.; E – енергія активації, Дж/моль; R – універсальна газова стала, $R = 8,31$ Дж/(моль·К); T – температура, К; $f(x)$ – концентраційна частина рівняння кінетики.

У неізотермічних умовах в ході дериватографічного дослідження при лінійному зростанні температури $T = T_0 + q \cdot t$, $dT = q \cdot dt$, звідки $dt = dT/q$, де q – швидкість нагріву, К/хв. З врахуванням останніх формул рівняння (1) приймає вигляд:

$$W = \frac{dx}{dT} = \frac{k_0}{q} [\exp(-E / RT)] \cdot f(x) \quad (2)$$

Нами використано диференціальний метод знаходження E і k_0 за вибраною функцією $f(x)$ – концентраційною частиною рівняння швидкості процесу, що для найбільш застосованих виразів має вид [1, 2]:

1. $f(x) = 1$; 2. $f(x) = x^{n_2}$; 3. $f(x) = (1-x)^{n_1}$; 4. $f(x) = (1-x)^{n_1} \cdot x^{n_2}$;
5. $f(x) = (1-x)^{n_1} \cdot (-\ln(1-x))^{n_2}$; 6. $f(x) = (-\ln(1-x))^{n_1}$;
7. $f(x) = (1 - (1-x)^{\frac{1}{3}})^{n_1} \cdot (1-x)^{n_2}$; 8. $f(x) = (1-x) \cdot (-\ln(1-x))^{n_1}$;
9. $f(x) = (1-x)^{n_1} / (1 - (1-x)^{\frac{1}{3}})$.

Значення порядків n_1 і n_2 , а також вид функції $f(x)$ дозволяють судити про можливий механізм процесу.

Рівняння кінетики (2), наприклад, для механізму $f(x) = (1-x)^{n_1}$ приймає вид:

$$W = \frac{k_0}{q} [\exp(-E / RT)] \cdot (1-x)^{n_1} \quad (3)$$

Для подальших розрахунків це рівняння представляють у вигляді:

$$\ln W = \ln \frac{k_0}{q} - E / RT + n_1 \ln(1-x) \quad (4)$$

Завдяки застосуванню ПК досягається висока точність розрахунку швидкості процесу W , що є визначним моментом при використанні диференціального методу.

Відмічено важливий факт аномальної залежності константи швидкості k від температури $k = k_0 \cdot \exp(E/RT)$ для ряду вище наведених функцій $f(x)$, що дозволяє відмовитися від обговорення таких кінетичних рівнянь і механізмів. Такий варіант диференціального методу [3] вигідно відрізняється від інтегрального методу [4], згідно якого пошук енергії активації E здійснюється шляхом підбору E для залежності константи швидкості від температури згідно рівняння Ареніуса, при цьому рівняння швидкості процесу представлені в інтегральному виді з заданими порядками реакції.

Алгоритм розрахунку в середовищі Excel порядків реакції і енергії активації за даними термічного гравіметричного (ТГ) аналізу полягає у наступному.

Розрахунок швидкості реакції:

- розрахувати ступінь перетворення (розкладання) за даними втрати маси зразку;
- побудувати діаграму 1 залежності ступеня перетворення x від температури T без першої і останньої точок (для підвищення точності подальших кінетичних розрахунків) і апроксимувати криву рівнянням третього порядку:

$$x_r = z1 \cdot T^3 + z2 \cdot T^2 + z3 \cdot T + z4,$$

де $z1, z2, z3, z4$ – коефіцієнти рівняння апроксимації;

Відмітимо, що коефіцієнти рівняння z_i треба видати з розрядністю не менше 10! (значна різниця значень температури і ступеня перетворення).

- знайти (для перевірки якості апроксимації) розрахункову ступінь перетворення x_r за отриманим рівнянням. Нанести на діаграму 1 залежність ступеня перетворення x_r від температури T ;

- розрахувати швидкість реакції W для всіх точок при відповідному значенні температури T : $W = 3 \cdot z1 \cdot T^2 + 2 \cdot z2 \cdot T + z3$.

2. Розрахунок кінетичних параметрів за рівнянням (4):

розрахувати значення $1/T, \ln(1-x), \ln(W \cdot q)$, при цьому групувати колонки значень в єдину таблицю без розривів та заголовків між строками і колонками (використати значення x експериментальні);

розрахувати значення $n, E/R, \ln k_0$ з використанням функції ЛИНЕЙН, що базується на методі найменших квадратів.

3. Розрахунок значень швидкості за отриманими кінетичними параметрами:

- розрахувати W_{r1} за рівнянням (3) для всіх, окрім першої та останньої, точок ТГ кривої (використати експериментальні значення ступеня перетворення x);
- розрахувати W_{r2} за рівнянням (3) для всіх, окрім першої та останньої, точок ТГ кривої (використати розрахункові значення ступеня перетворення x_r);
- побудувати діаграму 2 залежності W, W_{r1} і W_{r2} від температури;
- зробити висновок щодо якості описання експериментальних даних кінетичним рівнянням. Змінити, при необхідності, напрям розрахунку, використовуючи іншу функцію $f(x)$.

Список літературних джерел

8. Шестак Я. Теория термического анализа. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
9. Браун М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1987. – 360 с.
10. Астрелин И.М. Синтез фторгидроксидкарбонатапатитов и расчет кинетических параметров их термоллиза. / И.М. Астрелин, А.Л. Концевой, Н.М. Манчук, А.Б. Костенко. ЖНХ. – т.34. – №10. – 1989. - с. 2587–2592.
11. Zsaco J. Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. J. Phys. Chem., 1968. – Vol.72. – №7, – p. 2406–2411.