

Методика расчета кривых термоанализа кальцита

к.х.н. доц. Артамонова И.В., Чернышова Е.Н.

Университет машиностроения

8-926-664-30-40, dolgaleva_inna@mail.ru

Аннотация. Разработана методика обработки данных термогравиметрии кальцита с использованием MathCad 11. Рассчитаны основные кинетические параметры процессов термического разложения порошка кальцита с использованием уравнения реакции первого порядка: величина энергии активации, константа скорости процесса разложения. Экспериментально определена температура разложения кальцита.

Ключевые слова: термогравиметрия кальцита, расчет энергии активации кальцита, термическое разложение кальцита.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013годы» (контракты №14.740.11.1095, 16.740.11.0679) и аналитической ведомственной целевой программы (шифр заявки № 3.5258.2011).

Введение

Анализ данных термогравиметрии неорганических веществ является актуальной задачей при изучении и идентификации объектов различных экспериментальных исследований[1]. Данная работа позволяет с новых позиций организовать интерпретацию данных термического анализа на основе стандартных программ MathCad 11 в режиме автоматического расчета[2]. Предложенная методика позволяет извлекать термодинамические и кинетические параметры разложения кальцита из экспериментальных данных.

Цель настоящей работы – разработать методику анализа данных термоанализа кальцита, которая позволит рассчитать величину энергии активации и постоянную скорости процесса разложения.

Результаты

В качестве объекта был использован порошкообразный кальцит массой 10мг. Навеску помещали в платиновый тигель дериватографа системы Паулик и подвергали воздействию температур в интервале от 719К до 1050 в атмосфере аргона.

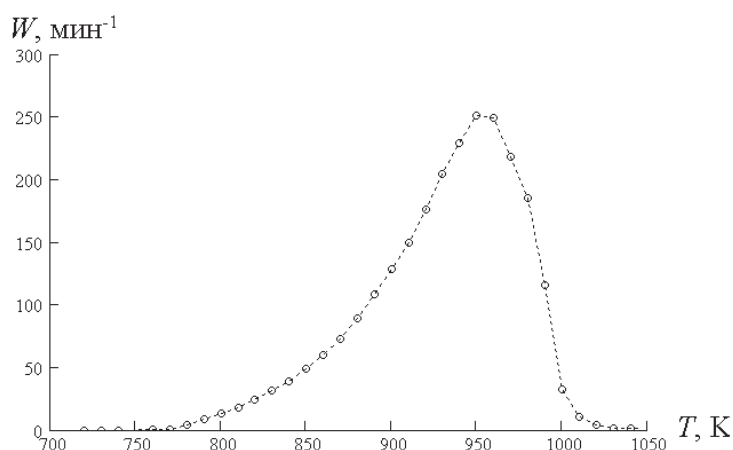


Рисунок 1. Зависимость удельной скорости термического разложения кальцита (W , мин^{-1}) от температуры прокаливания (T , К). Точки – экспериментальные данные, линия – расчет с использованием оператора `ksmooth`

Результаты зависимости удельной скорости термического разложения кальцита от температуры прокаливания представлены на рисунке 1.

Из данных рисунка 1 видно, что на части кривой разложения кальцита имеется один пик с шириной 780 К – 1010 К и высотой 289 (мин-1). Для аппроксимации экспериментальных данных использовали оператор ksmooth, задав последовательно значения температуры, скорости и интервал их изменения (в данном конкретном случае 0.1). Калибровочный множитель, используемый в расчетах составил $W \cdot Ч$ 10-4.5.

Применение дифференциальных уравнений является наиболее простым способом получения кинетических параметров из экспериментальных данных неизотермического метода. Используя кинетические уравнения, представленные в таблице 1, можно выбрать то или иное выражение, описывающее кинетику процесса термического разложения вещества.

Таблица 1.

Кинетические уравнения, применяющиеся для описания гетерогенных реакций терморазложения [1,3-7]

Название	Дифференциальная форма $\frac{\partial \alpha}{\partial t} =$	Интегральная форма $Wt =$	Показатели степени в уравнении $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = W\alpha^m \times (1-\alpha)^n \times [-\ln(1-\alpha)]^P$			Номер уравнения
			m	n	P	
Уравнения ускоряющегося типа						
Степенной закон $\alpha^{1/n} = Wt$ n=1 n=2 n=3 n=4	W	α	0	0	0	(1)
	$W\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$	1/2	0	0	(2)
	$W\alpha^{2/3}$	$\frac{3}{2}\alpha^{1/3}$	2/3	0	0	(3)
	$W\alpha^{3/4}$	$\frac{4}{3}\alpha^{1/4}$	3/4	0	0	(4)
Экспоненциальный закон $\ln \alpha = Wt$	$W \cdot \alpha$	$\ln \alpha$	1	0	0	(5)
Уравнения сигмоидного типа						
Аврами-Ерофеева $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = Wt$ $[-\ln(1-\alpha)]^{2/3} = Wt$ $[-\ln(1-\alpha)]^{3/4} = Wt$	$W(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$2\{-\ln(1-\alpha)\}^{1/2}$	0	1	1/2	(6)
	$W(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	$3\{-\ln(1-\alpha)\}^{2/3}$	0	1	2/3	
	$W(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	$4\{-\ln(1-\alpha)\}^{3/4}$	0	1	3/4	
Праута-Томпкинса $\ln[\alpha/(1-\alpha)] = Wt$	$W \cdot \alpha(1-\alpha)$	$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha}$	1	1	0	(7)
Уравнения замедляющегося типа						
Одномерная диффузия $\alpha^2 = Wt$	$W \cdot \alpha^{-1}$	$\frac{\alpha^2}{2}$	-1	0	0	(8)
Двумерная диффузия $(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = Wt$	$W[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	0	0	-1	(9)
Трехмерная диффузия $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = Wt$	$W(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	$\frac{3}{2}\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}^2$				(10)

Гистлинг-Браунштейн [1 - (2α/3)] - (1 - α) ^{2/3} = Wt	$W((1 - \alpha^{1/3}) - 1)^{-1}$	$\frac{3}{2} \left\{ 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha) \right\}^{2/3}$				(11)
Геометрические модели						
Сжимающаяся площадь 1 - (1 - α) ^{1/2} = Wt	$W(1 - \alpha)^{1/2}$	$2 \left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/2} \right\}$	0	1/2	0	(12)
Сжимающийся объем 1 - (1 - α) ^{1/3} = Wt	$W(1 - \alpha)^{2/3}$	$3 \left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\}$	0	2/3	0	(13)
Порядок реакции по отношению к α ^B						
Первый - ln(1 - α) = Wt	$W(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$	0	1	0	(14)
Второй (1 - α) ⁻¹ = Wt	$W(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1}$	0	2	0	(15)
Третий (1 - α) ⁻² = Wt						(16)
Вероятностные модели						
Уравнение Дельмона α = 1 - (1 - τ) ³ - $3 \int_0^{\tau} (1 - \xi)^2 \exp \left[-B \frac{\tau^2 - \xi^2}{(1 - \xi)} \right] d\xi$		$0 < 1$ $\frac{d\alpha}{d\tau} = 6B \int_0^{\tau} \tau(1 - \xi) \exp \left[-B \frac{(\tau^2 - \xi^2)}{(1 - \xi)} \right] d\xi$				(17)
α = 1 - (1 - τ) ³ - $3 \int_0^{\tau} (1 - \xi)^2 \exp \left(-\frac{A \tau^3 - 3\xi^2 \tau + 2\xi^3}{1 - \xi} \right) d\xi$		$0 < 1$ $\frac{d\alpha}{d\xi} = \frac{3A}{4} \int_0^{\tau} (1 - \xi)(\tau^2 - \xi^2) \exp \left(-\frac{A \tau^3 - 3\xi^2 \tau + 2\xi^3}{1 - \xi} \right) d\xi$				(18)

Для расчета энергии активации и постоянной скорости растворения экспериментальные данные описывали с использованием уравнения реакции первого порядка (14).

Экспериментальные данные с использованием уравнения (14) перестраивали в координатах логарифм скорости разложения кальцита (lgW) от величины обратной температуры (T-1). При этом если уравнение (14) применимо для описания, то экспериментальные данные выстраиваются на графике в одну прямую линию.

Графически находим значения энергии активации (E_a = 240кДж моль⁻¹) и постоянной скорости разложения (W = 3Ч104 мин⁻¹).

Аналогичные значения кинетических параметров процесса разложения кальцита получаем с использованием эмпирического уравнения:

$$W = k\alpha^q(1 - \alpha)^p, \quad (19)$$

где q = 0.9; p = 0.6.

Результаты моделирования пика на кривой термоанализа представлены на рисунке 2.

Выводы

Экспериментально установлено, что температура разложения кальцита 950К. Найдено, что уравнение реакции первого порядка (14) применимо для описания экспериментальных данных кривой ДТГ. Используя уравнение (14), найдены значения кинетических параметров разложения кальцита (W = 3Ч104 мин⁻¹; E_a = 240кДж моль⁻¹). Рассчитанное высокое значение энергии активации процесса разложения можно объяснить высокой прочностью образца.

Обозначения: E_a – энергия активации, кДж моль⁻¹; T – температура прокаливания, К; t – время, с; W – постоянная скорости разложения, мин⁻¹; б – доля превращенного кальцита.

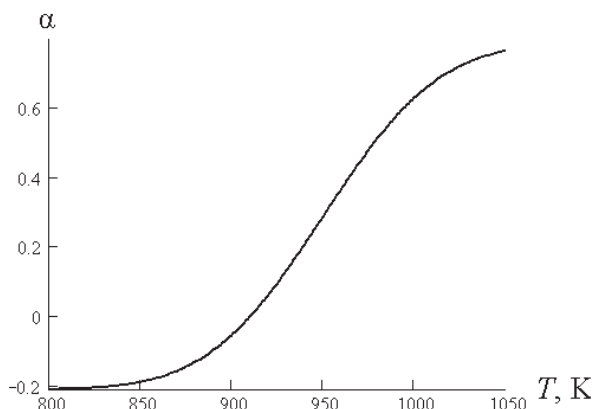


Рисунок 2. Зависимость доли превращенного кальцита от температуры прокаливания кальцита

Литература

1. Горичев И.Г., Артамонова И.В., Казиев Г.З., Орешкина А.В., Козлов В.В. Использование принципов гетерогенной кинетики в термическом анализе наноматериалов на основе органических и неорганических веществ. М.: МПГУ. 2009г.
2. Кирьянов Д.В. Самоучитель Mathcad 11. СПб.: БХВ-Петербург, 2003г.
3. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. Пер. с франц. М.: Мир. 1978г.
4. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. Пер. с англ. М.: Мир. 1978г.
5. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир. 1976.
6. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. М., Наука. 1980.
7. Розовский А.Я., Стыщенко В.Д. Кинетический анализ реакции твердого тела с газом. Проблемы кинетики и катализа. Т. XV. Механизм и кинетика гетерогенных реакций. М.: Наука. 1973.