

Method of association constants calculation of different ionic equilibrium are developed. The method may be used for treatment and interpretation of experimental conductivity data for systems with complex ionic equilibria.

1. Davies C.W. Ion Association. London: Butterworths, 1962.
2. Kaneko H., Wada N. // J. Solution Chem. -1978. -7, № 1. -P. 19—25.
3. Lemire R. J., Lister M. W. // Ibid. -1976. -5, № 3. -P. 171—181.
4. Grzybowski W., Pastewski R. // Electrochim. Acta. -1980. -25, № 3. -P. 279—285.
5. Libus W., Chachulski B., Fraczyk L., Strzelecki H. // Roczniki Chem. -1975. -49, № 1. -P. 19—28.
6. Murphy T. L., Cohen E. G. // J. Chem. Phys. -1970. -53, № 6. -P. 2173—2186.
7. Quint J., Viillard A. // J. Solution Chem. -1978. -7, № 3. -P. 137—153.
8. Quint J., Viillard A. // Ibid. -1978. -7, № 7. -P. 525—531.
9. Quint J., Viillard A. // Ibid. -1978. -7, № 7. -P. 533—548.
10. Chen M. S., Onsager L. // J. Phys. Chem. -1977. -81, № 21. -P. 2018—2021.
11. Chen M.-S. // J. Solution Chem. -1978. -7, № 9. -P. 675—688.
12. Chen M.-S. // Ibid. -1979. -8, № 2. -P. 165—173.
13. Chen M.-S. // Ibid. -1979. -8, № 7. -P. 509—517.
14. Lee W. H., Wheaton P. J. // J. Phys. Chem. -1978. -82, № 5. -P. 605—608.
15. Lee W., Wheaton R. // J. Chim. phys. et phys. chim. biol. -1977. -74, № 6. -P. 689—692.
16. Libus W., Grzybowski W., Pastewski R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. -1981. -77, № 1. -P. 147—156.
17. Iwamoto E., Monya S., Yumamoto G. // Ibid. -1983. -79, № 3. -P. 625—635.
18. Pilarczyk M., Klinszporn L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1988. № 2. -P. 369—372.
19. Libus W., Pilarczyk M., Szuchnicka T. // Electrochim. Acta. -1975. -20, № 2. -P. 831—838.
20. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. -М.: Мир, 1971.
21. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. -М. Мир, 1980.
22. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. -М.: Мир, 1975.
23. Libus W., Pilarczyk M., Szuchnicka T. // Electrochim. Acta. -1980. -25, № 8. -P. 1033—1039.
24. Чумак В. Л., Кофанова Е. В. // Деп. в УкрНИИНТИ 13.06.90, № 1026.
25. Чумак В. Л., Фиалков Ю. Я., Кофанова Е. В. // Электрохимия. -1989. -XXV, № 12. -С. 1595—1597.
26. Фиалков Ю. Я., Грищенко В. Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. -Киев: Наук. думка, 1985.

Национальный технический университет Украины "КПИ"

Поступила 15.12.98

УДК 546+543.22:66.011.001.57

В. В. Шаповалов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИНТЕНСИВНЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Проведен анализ методов определения кинетических параметров экзотермических реакций. Численным решением уравнений, описывающих ДТА, показано, что, в общем случае, ни положение максимума кривой ДТА, ни его величина не могут быть использованы для определения кинетических характеристик быстро протекающих экзотермических процессов. Вследствие компенсационного эффекта существует множество пар значений энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (k_0), соответствующих определенному положению максимума кривой ДТА. Совместное использование данных ДТА и значений скорости самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) в экзотермических системах позволяет определить наиболее вероятные величины кинетических параметров, а также сделать вывод о механизме реакции.

Экзотермические реакции в конденсированных системах при отсутствии значительных теплопотерь из реакционной зоны могут протекать в режиме самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) после теплового инициирования образцов. На основе таких реакций реализованы перспективные методы синтеза боридов, карбидов, нитридов некоторых элементов, основанные на взаимодействии их с элементарным бором, углеродом или азотом [1]. Взаимодействие сложных неорганических соединений в режиме СРВ практически не исследовано, хотя они представляют значительный интерес при создании, например, тепловых источников тока или химических источников кислорода [2]. Корректное описание процесса СРВ и трактовка экспе-

риментальных данных невозможны без кинетических параметров экзотермических стадий, определяющих температуру процесса и, соответственно, скорость СРВ. Для эндотермических твердофазных реакций, скорость которых определяется подводом тепла к системе, как правило, всегда удается найти такой температурный интервал и создать такие экспериментальные условия, при которых их можно исследовать обычными изотермическими методами.

Принципиально другая ситуация складывается в случае интенсивных экзотермических реакций. До некоторой температуры они практически не протекают, а при ее достижении, вследствие саморазогрева, идут чрезвычайно быстро, вплоть до вспышки, как, например, разложение перок-

© В. В. Шаповалов, 2000

сохромата калия или взаимодействие пероксидных соединений натрия с перхлоратами некоторых d -элементов [3]. Определение кинетических параметров таких реакций изотермическими методами маловероятно, если вообще возможно, поскольку из-за саморазогрева трудно отнести полученные результаты к конкретным условиям. Общепринятые неизотермические методы как термогравиметрия (ТГ), дифференциально-термический анализ (ДТА) или дифференциальная сканирующая калориметрия, позволяют определить кинетические параметры только достаточно медленных экзотермических процессов, когда имеется возможность графического или аналитического дифференцирования соответствующих экспериментальных кривых.

В настоящей работе предлагается подход, который позволяет определять эффективные кинетические параметры интенсивных экзотермических реакций, способных протекать в режиме самораспространяющегося взаимодействия.

Приведенные ниже результаты получены путем численного решения рассмотренных далее систем дифференциальных уравнений. При расчете использовали данные, близкие к характерным для многих неорганических систем: удельная теплоемкость $C = 1.255$ кДж/(кг·К); плотность образца (ρ) — 1000 и 1700 кг/м³ при расчете характеристик кривых ДТА и скорости СРВ; диаметр образца (D) — 0.005 и 0.03 м при расчете характеристик кривых ДТА и скорости СРВ; постоянная Стефана–Больцмана $\sigma_0 = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴); степень черноты образца $\epsilon = 0.75$; коэффициент конвективного теплообмена $\beta = 5$ Вт/(м²·К); тепловой эффект, отнесенный к единице массы образца $Q_A = 1000$ кДж/кг; массовая доля тигля в системе тигель—вещество $H = 0.4$; скорость нагрева $b = 10$ град/мин; коэффициент температуропроводности $a = 1 \cdot 10^{-7}$ м²/с.

Расчет проводился по программе "Front" [4], позволяющей производить поиск значений линейной скорости СРВ, удовлетворяющих начальным и конечным граничным условиям системы уравнений (7)—(8). Расчет кривых ДТА выполнялся по программе [5].

Известно [6, 7], что кривая ДТА является функцией теплофизических, кинетических и термодинамических свойств системы. Ее форма и величина максимума зависят от скорости теплообмена между образцом и атмосферой печи, а также от перепадов температуры в образце. В общем случае радиальное распределение температуры при нагреве образцов цилиндрической формы

является функцией критериев Био, Фурье, Предводителяева, корней уравнения Бесселя, а также радиуса образца и времени нагрева [8]. При достижении квазистационарного состояния (температура в любой точке образца есть линейная функция времени) максимальный перепад температуры между центром образца и его поверхностью определяется соотношением: $\Delta t = bR^2/a$, где b — скорость нагрева, град/с; R — радиус образца, м; a — коэффициент температуропроводности, м²/с. При скорости нагрева 5—10 град/мин и величине $a \sim (1-2) \cdot 10^{-7}$ м²/с, характерной для многих неорганических соединений, максимальный перепад температуры в образцах диаметром 4—6 мм составляет лишь несколько градусов. Поэтому с достаточно высокой степенью точности дифференциальное уравнение теплового баланса для цилиндрического образца малого диаметра имеет вид:

$$\frac{dT}{d\tau} = b + \frac{(1-H)}{C} \sum Q_i \frac{dm_i}{d\tau} - \frac{4}{C\rho D} [\beta(T - T_n) + \sigma_0 \epsilon (T^4 - T_n^4)], \quad (1)$$

где $T_n = b\tau$ — температура печи.

При наличии аррениусовской зависимости между температурой и скоростью реакции уравнения сохранения вещества образуют систему, описывающую совместно с (1) кривую ТГ:

$$\frac{dm_i}{d\tau} = -m_{0i} k_{0i} \exp \frac{-E_i}{RT} F(\alpha_i), \quad (2)$$

где T — текущая температура образца; $dm_i/d\tau$ — скорость i -го химического превращения; m_{0i} — исходная массовая доля i -го компонента; α_i — степень превращения i -го компонента. $F(\alpha_i)$ — кинетическая функция, характеризующая особенность протекания твердофазного процесса.

В дальнейшем, для простоты, рассматривается одна экзотермическая реакция, интенсивно протекающая при $t \sim 200$ °С, между двумя компонентами А и В, скорость превращения которых описывается уравнениями:

$$\frac{dm_A}{d\tau} = -m_{0A} k_0 \exp \frac{-E_i}{RT} F(\alpha); \quad (3)$$

$$\frac{dm_B}{d\tau} = \nu \frac{dm_A}{d\tau}, \quad (4)$$

где m_A, m_B — текущие массовые доли компонентов А и В; m_{0A} — исходная массовая доля компо-

нента А; v — массовый стехиометрический коэффициент.

Система (3)—(4) описывает достаточно общий случай реакции в конденсированной системе [9], когда компонент А более тугоплавок, чем компонент В. Вследствие этого скорость реакции зависит от площади поверхности вещества А, изменение которой определяется кинетической функцией $F(\alpha)$. Для анализа принята функция вида $F(\alpha) = \alpha^n(1 - \alpha)^m$, которая в зависимости от значений n и m характеризует различные типы твердофазных реакций [9].

Если скорость экзотермического процесса невелика и он сопровождается изменением массы системы, то для определения кинетических параметров может быть использовано уравнение типа (3), преобразованное к виду:

$$\ln \frac{-dm_A/dt}{F(\alpha)} = \ln(m_{0A} \cdot k_0) - \frac{1}{T} \cdot \frac{E}{R} \quad (5)$$

Величина dm_A/dt определяется из кривой ТГ, а поправка на увеличение температуры из-за саморазогрева образца может быть внесена из данных ДТА. При правильно выбранном виде функции $F(\alpha)$ уравнение (5) в графическом виде представляет прямую, характеристики которой позволяют определить эффективные значения k_0 и E . При отсутствии изменения массы системы приходится принимать достаточно условную гипотезу о наличии прямо пропорциональной зависимости между степенью превращения и температурой, либо площадью, ограниченной кривой ДТА [7]. При этом предположении по скорости изменения температуры с использованием уравнений, аналогичных (5), можно оценить кинетические параметры процесса. Если скорость процесса очень высока, то уравнение (5) не позволяет получить надежных значений k_0 и E вследствие больших ошибок в определении производной dm_A/dt или dT/dt при скачкообразных изменениях массы или температуры образца. Весьма неопределенным представляется и учет влияния реактивной составляющей при интенсивном выделении газообразных продуктов, а также инерционных свойств измерительной аппаратуры, искажающих скорость изменения массы или температуры.

Таким образом, при исследовании быстропротекающих процессов с привлечением аналитических разностных или дифференциальных методов определения скорости возникает весьма неопределенная задача: без знания скорости хими-

ческого процесса определить, насколько она искажена инерционными свойствами измерительной аппаратуры. Последние остаются постоянными, а скорость процесса вследствие саморазогрева системы значительно увеличивается. По этой причине значительный интерес могут представить методы, основанные не на анализе изменений массы или температуры, а на измерении их абсолютных значений.

Из уравнения (1) следует, что изменение температуры, а также максимальное ее превышение над температурой печи зависят как от скорости химического превращения, так и от теплоотвода от образца. Решающее влияние на чувствительность скорости химической реакции к изменению температуры оказывает величина энергии активации. В табл. 1, в качестве примера, приведены расчетные значения максимума температуры на кривой ДТА в зависимости от кинетических параметров экзотермической реакции для двух типов кинетических функций $F(\alpha)$. Предэкспоненциальные множители k_0 благодаря известному "компенсационному" эффекту [10] подобраны так, чтобы положение максимума кривой ДТА относительно температуры эталона практически не изменялось. При малых значениях энергии активации скорость саморазогрева соизмерима со скоростью теплоотвода и максимальная температура образца после протекания экзотермического процесса значительно меньше предельной адиабатической. Причем величина максимума зависит от вида кинетической функции. Это обстоятельство дает возможность путем сопоставления результатов численного решения системы уравнений (1) и (2) или (1)—(4) с экспериментальными значениями максимальной температуры подобрать приемлемые значения энергии активации и предэкспоненциального множителя. В реакции, характеризующей высокими значениями энергии активации и теплового эффекта, скорость химического превращения вследствие температурного самоускорения, может значительно превысить скорость теплопотерь. В результате температура скачком достигает значения, близкого к адиабатическому, и становится практически не чувствительной к увеличению кинетических характеристик процесса.

Как видно из данных табл. 1, при достижении определенных значений энергии активации, зависящих от особенностей процесса, величина максимума температуры не может быть использована для определения кинетических характеристик процесса. Ситуация существенно осложняется и тем, что вследствие "компенсационного"

Таблица 1

Влияние кинетических параметров на расчетную величину максимума кривой ДТА для экзотермической реакции типа $A + B = C$ (t_m — температура положения максимума ДТА-кривой; Δt — величина максимума ДТА-кривой)

$E/R, K$	k_0, c^{-1}	$t_m, ^\circ C$	$\Delta t, ^\circ C$
$F(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$			
6000	$1.6 \cdot 10^4$	200.7	426
8000	$1.4 \cdot 10^6$	200.4	439
10000	$1.1 \cdot 10^8$	200.4	443
12000	$9.0 \cdot 10^9$	200.1	445
14000	$7.0 \cdot 10^{11}$	200.1	446
$F(\alpha) = (1 - \alpha)$			
6000	$5.5 \cdot 10^2$	200.0	123
8000	$2.7 \cdot 10^4$	200.6	288
10000	$1.5 \cdot 10^6$	200.2	372
12000	$9.5 \cdot 10^7$	200.0	405
14000	$6.1 \cdot 10^9$	200.3	418

эффекта имеется множество пар значений k_0 и E , при которых максимальная температура будет близка к адиабатической. Положение максимума кривой ДТА (см. табл. 1), из-за того же "компенсационного" эффекта, также не может служить основой для определения кинетических параметров процесса. Таким образом, в общем случае, ни максимум температуры на кривых ДТА, ни его положение не позволяет получить однозначную информацию о кинетических параметрах процесса.

Значительный интерес для определения кинетических параметров экзотермического процесса представляет использование скорости СРВ, которая, как и кривая ДТА, является функцией кинетических, термодинамических и теплофизических характеристик системы. Для распространения фронта СРВ вдоль цилиндрического стержня уравнение сохранения энергии аналогично уравнению (1), в котором скорость внешнего нагрева b заменена слагаемым, обуславливающим теплопроводность:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} a \frac{dT}{dx} + \frac{1}{C} \sum Q_i \frac{dm_i}{dt} - \frac{4}{C\rho D} [\beta(T - T_0) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_0^4)] \quad (6)$$

где x — линейная координата, направленная вдоль оси цилиндрического образца; T_0 — температура окружающей среды.

Система уравнений (3), (4) и (6) содержит различные переменные дифференцирования (x, t). Однако соотношением $U = dx/dt$ она может быть преобразована в систему с одной переменной дифференцирования:

$$U \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} a \frac{dT}{dx} + \frac{U}{C} Q_A \frac{dm_A}{dx} - \frac{4}{C\rho D} [\beta(T - T_0) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_0^4)] ; \quad (7)$$

$$U \frac{dm_A}{dx} = -m_{0A} k_0 \exp \frac{-E}{RT} F(\alpha). \quad (8)$$

Система типа (7)–(8), как, впрочем, и (1)–(4), не может быть решена строго аналитически и для ее анализа используется ряд допущений [11] или приближенные, например асимптотические методы [12, 13]. Для реакций нулевого первого порядка в отсутствие теплопотерь имеет место прямо пропорциональная зависимость [11]

$$2 \ln \frac{U}{T_m} = \ln \frac{k_0 a C R}{Q E} - \frac{1}{T_m} \cdot \frac{E}{R}, \quad (9)$$

где T_m — максимальная температура во фронте СРВ; U — линейная скорость СРВ. Изучение зависимости линейной скорости и температуры от содержания в реакционной композиции инертного разбавителя, снижающего температуру и соответственно величину U , позволяет построить прямую (9) и определить значение энергии активации по угловому коэффициенту прямой $\ln(U/T_m) - 1/T_m$. Последнее часто используется для определения энергии активации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений. Для автокаталитических [11] и конкурирующих [14] реакций такой простой анализ может дать искаженные результаты поскольку скорость СРВ является результатом суммарного влияния отдельных стадий процесса. Наличие потерь тепла при протекании СРВ, как показывают результаты расчета системы уравнений (7)–(8), по-разному влияет на температуру и скорость процесса. При больших скоростях и влияние несущественно, но начинает возрастать с уменьшением скорости СРВ. По этой причине происходит изменение наклона прямой $\ln(U/T_m) - 1/T_m$, что приводит к ошибке в определении значения E . С другой стороны, даже правильное определение энергии активации с использованием зависимости (9) не гарантирует правильного описания процесса, поскольку при одинаковых значе-

ниях энергии активации, но разных видах кинетических функций $F(\alpha)$ и величин предэкспоненциальных множителей k_0 может быть получено множество одинаковых решений системы (7)—(8) относительно скорости U . Так, например, функциям $F(\alpha) = (1 - \alpha)$ при $E/R = 10000$ К, $k_0 = 1.5 \cdot 10^6$ с⁻¹ и $F(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$ при $E/R = 10000$ К, $k_0 = 1.9 \cdot 10^7$ с⁻¹ соответствует совершенно одинаковая зависимость скорости СРВ от развиваемой в процессе температуры. То есть, формализованное использование уравнения (9) для определения кинетических характеристик экзотермического процесса может привести к получению некорректных результатов.

Таким образом, в отдельности ни определения скоростей и температур СРВ, ни данные ДТА или ТГ, в общем случае не позволяют получить однозначную информацию о кинетических характеристиках экзотермических химических реакций.

Значительный интерес для определения кинетических параметров экзотермических реакций представляет совместное использование данных ДТА и скоростей СРВ. Вполне очевидно, что при правильном значении кинетических параметров, а также виде функции $F(\alpha)$, должно иметь место соответствие между решениями систем (1)—(4) и (7)—(8) и экспериментальными данными. Применительно к реально изучаемой системе, имеющей вполне конкретную кривую ДТА и определенную скорость СРВ, это означает, что при определенных кинетических характеристиках (E/R , k_0 , $F(\alpha)$) решения систем (1)—(4), и (7)—(8) должны соответствовать экспериментальным характеристикам кривой ДТА и значениям скорости СРВ. При некорректных значениях кинетических параметров имеет место несовпадение рассчитанных и экспериментальных значений скорости СРВ и характеристик кривых ДТА.

Значения скорости СРВ могут быть определены с достаточно высокой точностью по времени протекания СРВ в образцах известной длины. Наиболее точной и легко экспериментально определяемой характеристикой ДТА-кривой является положение ее максимума, которое самостоятельно, однако не может быть использовано для однозначного определения кинетических параметров химической реакции. Вместе с тем, как следует из данных табл. 2, каждому набору значений E/R и k_0 , определяющему положение максимума кривой ДТА при данной температуре, соответствует вполне определенное значение скорости СРВ. Если кинетический закон взаимодействия ($F(\alpha)$) известен, то определение величин E/R и

Таблица 2

Зависимость расчетной линейной скорости СРВ от кинетических параметров

№ п.п.	E/R , К	k_0 , с ⁻¹	t_m , °С	U , мм/мин
$F(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$				
1	6000	$1.6 \cdot 10^4$	200.7	19.3
2	8450	$3.6 \cdot 10^6$	200.6	76.1
3	10000	$1.1 \cdot 10^8$	200.4	184.8
4	12000	$9.0 \cdot 10^9$	200.1	586.1
5	10000	$1.9 \cdot 10^7$	240.1	76.1
$F(\alpha) = (1 - \alpha)$				
6	6000	$5.5 \cdot 10^2$	200.0	12.9
7	8000	$2.7 \cdot 10^4$	200.6	29.6
8	10000	$1.5 \cdot 10^6$	200.2	76.0
9	12000	$9.5 \cdot 10^7$	200.0	209.0

k_0 не вызывает затруднений, поскольку конкретному положению максимума кривой ДТА соответствует единственное значение скорости СРВ (табл. 2, № 1—4 и 6—9). С другой стороны, одной скорости СРВ могут соответствовать различные пары значений E/R и k_0 (табл. 2, № 2, 5). Вместе с тем только одна пара значений E/R и k_0 при заданной функции $F(\alpha)$ определяет положение максимума ДТА-кривой, соответствующее эксперименту. В табл. 3 в качестве примера приведен результат определения кинетических параметров экзотермической самораспространяющейся реакции между Na_2O_2 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Как видно, экспериментальным значениям скорости СРВ и положению максимума кривой ДТА соответствуют значения $E/R = 9400$ К и $k_0 = 16$ м/с (табл. 3, № 5). Полученные величины попадают в интервал значений E/R и k_0 , найденных путем совместного анализа кривых ТГ и ДТА разбавленной периклазом стехиометрической смеси Na_2O_2 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с использованием уравнения (5).

При отсутствии данных о механизме реакции (виде функции $F(\alpha)$) ситуация несколько усложняется, так как одинаковой скорости СРВ и положению максимума кривой ДТА соответствуют различные кинетические функции (табл. 2, № 2, 8). Однако в этом случае имеют место разные значения E/R , которые можно различить, изучив зависимость скорости СРВ от содержания в реакционной композиции инертного разбавителя или от начальной температуры образца.

Таблица 3

Зависимость расчетной скорости СРВ от кинетических параметров для реакции $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{N}_2\text{O}_2 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.5\text{O}_2$ ($F(\alpha) = \alpha^{2/3}(1-\alpha)^{1/3}$, r — радиус частиц $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($r = 5 \cdot 10^{-5}$ м))

№ п.п.	E/R , К	k_0 , м/с	k_0/r , с ⁻¹	t_m , °С	U , мм/мин
1	Эксперимент			260 ± 4	100 ± 8
2	9500 ± 2000	17.5 ± 5	По данным ДТА и ТГ		
3	7000	0.15	3.0 · 10 ³	260.0	27.3
4	8000	1.05	2.1 · 10 ⁴	259.9	46.8
5	9400	16.0	3.2 · 10 ⁵	260.0	100.0
6	10000	48.5	9.7 · 10 ⁵	259.8	137.0
7	11000	330.0	6.6 · 10 ⁶	260.0	234.5

Суммируя сказанное выше, можно сделать вывод, что для определения кинетических параметров быстропротекающих экзотермических реакций следует получить экспериментальную кривую ДТА при контролируемой скорости нагрева и известном соотношении массы вещества и тигля. Приняв ряд значений E/R , путем решения системы уравнений типа (1)—(4) для выбранных видов функций $F(\alpha)$ необходимо найти значения k_0 , которые обеспечивали бы совпадение расчетного положения максимума кривой ДТА с экспериментальным. Для выбранных пар значений E/R и k_0 с помощью системы (7)—(8) следует рассчитать скорости СРВ. Совпадение одной из расчетных скоростей с экспериментальной позволяет при известном виде функции $F(\alpha)$ определить значения E/R и k_0 . При неизвестном виде кинетической функции необходимо получить экспериментальную зависимость скорости СРВ либо от содержания в реакционной смеси инертного разбавителя, либо от начальной температуры. Сравнение экспериментальных зависимостей с рассчитанными для различных типов функций $F(\alpha)$ позволяет выбрать наиболее вероятный вид кинетической функции. При расчете скорости СРВ должны и в этом случае использоваться такие пары E/R и k_0 , которые обеспечивают совпадение расчетного положения максимума кривой ДТА с экспериментальным.

В заключение следует отметить, что предлагаемый подход может быть применен и к таким

экзотермическим реакциям, которые при обычных условиях не протекают как самораспространяющиеся. Многие из них могут быть реализованы как СРВ при повышенных температурах. При решении системы (7)—(8) в этом случае необходимо учитывать температуру предварительного подогрева.

РЕЗЮМЕ. Проведено аналіз методів визначення кінетичних параметрів екзотермічних реакцій. Чисельним рішенням рівнянь, що описують ДТА, виявлено, що в загальному випадку ні положення максимуму кривої ДТА, ні її величина не можуть бути використані для визначення кінетичних характеристик швидко протікаючих екзотермічних процесів. Внаслідок компенсаційного ефекту існує безліч пар значень енергії активації і предекспоненційного множника, які відповідають певному положенню максимуму кривої ДТА. Спільне використання ДТА і швидкості самопоширювальної взаємодії в екзотермічних системах дозволяє визначити найбільш вірогідні величини кінетичних параметрів, а також зробити висновок про механізм взаємодії.

SUMMARY. The analysis of methods for definition kinetic parameters exothermic reactions is carried out. By the numerical decision of the equations describing DTA, it is shown, that, in general case, neither rule of a maximum for the DTA-curve, nor its size cannot be used for definition kinetics characteristics of quickly proceeding exothermic processes. Owing to compensatory effect there is a set of pair values of energy activation (E) and pre-exponential factor (k_0), appropriate to the certain rule of a maximum for the DTA-curve. The sharing of the data DTA and values of the speed self-spreading interaction (SSI) in exothermic systems allows to determine the most probable values kinetic parameters, and to make a conclusion about the mechanism of reaction.

1. Мержанов А. Г. Сб. "Процессы горения в химической технологии и металлургии". -Черноголовка, 1975.
2. Пат. РФ № 2029112 / Шаповалов В. В., Масляев В. С., Ванин В. И. и др. -Бюл. № 5, 1995.
3. Никитина З. К., Росоловский В. Я. // Журн. неорганич. химии. -1996. -41, № 7. -С. 1080.
4. Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. Деп. в ГНТБ Украины. -1996, № 1066-УК96.
5. Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. Деп. в ГНТБ Украины. -1997, № 368-УК97.
6. Шестак Я. Теория термического анализа. -М.: Наука, 1987.
7. Уэндландт У. Термические методы анализа. -М.: Мир, 1978.
8. Лыков А. В. Теория теплопроводности. -М.: Изд-во технико-теорет. литературы, 1952.
9. Будников П. П., Гинетлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. -М.: Стройиздат, 1965.
10. Рогинский С. З., Хант Ю. Л. // Изв. АН СССР, ОХН. -1961. -№ 5. -С. 771.
11. Новожилов Б. В. // Докл. АН СССР. -1961. -141, № 1. -С. 151.
12. Васильева А. Б., Бузузов В. Ф. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. -М.: Наука, 1973.
13. Букина Р. С., Виллюнов В. Н. Асимптотика задач теории горения. -Томск: Томский ун-т, 1982.
14. Струнин В. А., Манелис Г. Б. // Физика горения и взрыва. -1983. -19, № 2. -С. 89.