

Julian PLEWA, Norbert HAJDUK,
Jan NORWISZ

SPOSOBY ROZRÓŻNIANIA KRZYWYCH KINETYCZNYCH W WARUNKACH POLITERMICZNYCH

Streszczenie. Przedstawiono przebiegi kinetyczne otrzymane dla różnych rodzajów kontroli procesu w warunkach politermicznych. Bazując na funkcjach modelowych zaproponowano dwa sposoby rozróżniania krzywych kinetycznych w warunkach liniowego wzrostu temperatury. Pierwszy z nich polega na porównywaniu zależności doświadczalnych w układzie:

$$\left(\frac{DDTG}{DTG^2} - \beta \frac{E}{RT^2} \frac{1}{DTG} \right) - TG$$

z przebiegami teoretycznymi:

$$\frac{1}{f(\alpha)} \frac{d f(\alpha)}{d \alpha} - \alpha.$$

W drugim sposobie dane doświadczalne przedstawia się we współrzędnych:

$$\left(\ln \frac{d\alpha}{dt} - \frac{E}{RT} - \ln k_0 \right) - T$$

i porównuje z krzywymi modelowymi w układzie:

$$\ln f(\alpha) - T.$$

Powyższe sposoby sprawdzono z wynikiem pozytywnym na materiale doświadczalnym dotyczącym rozkładu termicznego płytkowych źródeł domieszek fosforu w krzemionce w warunkach obniżonego ciśnienia.

1. Wstęp

Potrzeby w zakresie badań kinetycznych różnego rodzaju procesów fizykochemicznych są zwykle realizowane drogą pomiarów prowadzonych w warunkach ustalonej temperatury bądź też przy ustalonym programie ogrzewania.

Drugi przypadek jest szczególnie dogodny do realizowania przy użyciu termoanalyzerów posiadających programy dla liniowego wzrostu temperatury. Ta możliwość spowodowała powszechne zainteresowanie pomiarami kinetycznymi w warunkach stałej szybkości ogrzewania.

Uzyskiwane zależności kinetyczne obrazujące zmiany szybkości procesu wraz ze wzrostem temperatury nastroczają na ogół znacznych trudności w ich interpretacji. Dobór fizycznie uzasadnionego równania kinetycznego, a tym samym właściwej hipotezy co do mechanizmu badanego procesu, stanowi przedmiot licznych opracowań. Większość z nich nie daje zadowalających rezultatów.

Pewne nadzieje można wiązać z analizą modelowych funkcji kinetycznych [1] pod kątem ich rozróżnienia w odpowiednio dobranym układzie współrzędnych [2, 3, 4].

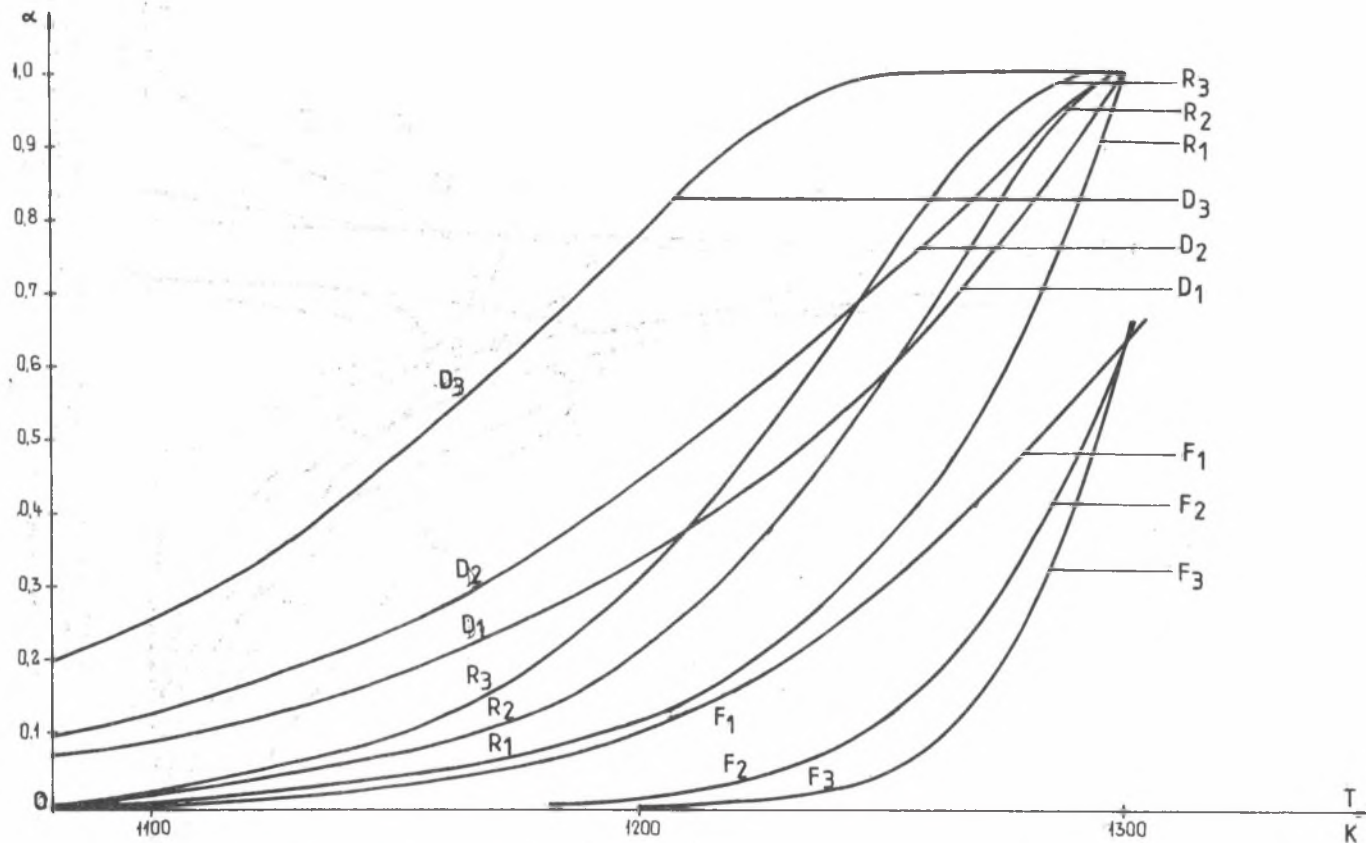
W pracy [3] przedstawiono sposób rozróżnienia modelowych równań kinetycznych dla warunków politermicznych w układzie współrzędnych: $\frac{1}{f(\alpha)} \frac{df(\alpha)}{d\alpha}$ - α , co odpowiada zależnościom doświadczalnym typu: $\left(\frac{DDTG}{DTG^2} - \beta \frac{E}{RT^2} \frac{1}{DTG} \right) = TG$. Powyższy sposób został dotychczas zweryfikowany na materiale doświadczalnym dotyczącym utleniania miedzi w powietrzu w warunkach liniowego wzrostu temperatury [3].

Dalsze prace w tym zakresie zmierzają do sprawdzenia przydatności przedstawionego sposobu rozróżniania modeli kinetycznych, a także do znalezienia innego układu współrzędnych, w którym można uzyskać rozróżnialność podstawowych modeli kinetycznych.

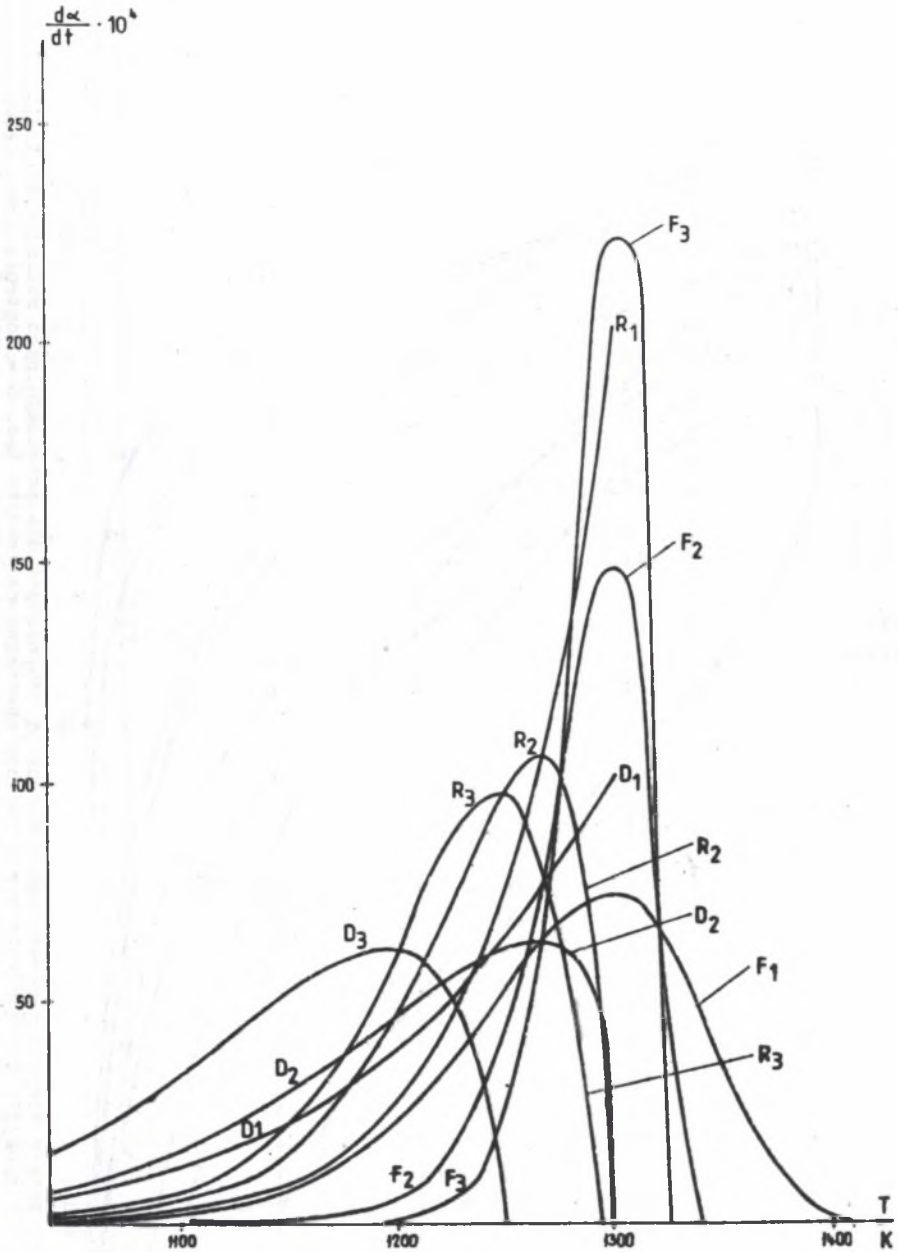
2. Analiza krzywych kinetycznych dla warunków politermicznych

Charakter zmian stopnia przereagowania α w funkcji temperatury T dla poszczególnych procesów fizykochemicznych kontrolujących szybkość przedstawia rys. 1. Pokazane krzywe symulujące procesy rzeczywiste uzyskano korzystając ze znanych równań kinetycznych [1, 2]. Należy podkreślić, że te teoretyczne przebiegi odpowiadają przebiegom rzeczywistym wtedy, gdy podczas wykonywania pomiaru nie ulega zmianie mechanizm procesu. W analizowanym zakresie temperatur nie zmienia się rodzaj kontroli szybkości procesu. Krzywe ($\alpha - T$) przedstawione na rys. 1 mają podobny charakter: są rosnące i wypukłe ku dołowi. Liniowy wzrost temperatury T powoduje paraboliczny wzrost stopnia przereagowania α .

Z kolei zmiana szybkości reakcji $\frac{d\alpha}{dt}$ przebiegającej przy stałej szybkości ogrzewania β może odpowiadać zależnościom pokazanym na rys. 2. Można zauważyć, że w prawie wszystkich przypadkach występuje zjawisko maksimum szybkości. W odpowiedniej dla danego procesu temperaturze jego szybkość w warunkach politermicznych osiąga wartość maksymalną. Jedyne dla modeli R_1 i D_1 - czyli dla procesów kontrolowanych odpowiednio: przez reak-



Rys. 1. Zmiana stopnia przereagowania w funkcji temperatury dla poszczególnych rodzajów kontroli szybkości reakcji. R - kontrola przez reakcję chemiczną na granicy faz, D - kontrola przez dyfuzję przez warstwę produktu, F - kontrola przez zarodkowanie $k_0 = 7 \cdot 10^3$, $\frac{E}{R} = 3,16 \cdot 10^4$



Rys. 2. Zmiana szybkości reakcji w funkcji temperatury przy założeniu, że szybkość jest limitowana przez poszczególne procesy elementarne (R - reakcja, D - dyfuzja, F - zarodkowanie). $k_0 = 7,4 \cdot 10^8$, $\frac{E}{R} = 3,16 \cdot 10^4$

cję chemiczną na granicy faz i dyfuzję - przy stałej granicy faz substrat/produkt nie obserwuje się efektu maksimum szybkości. W pozostałych przypadkach, to znaczy gdy powierzchnia międzyfazowa ulega zmianie, istnieje temperatura, w której szybkość osiąga wartość maksymalną. Wynika stąd wniosek, że występujący w badaniach termograwimetrycznych efekt maksimum szybkości (na krzywej DTG) należy przypuszczalnie przypisywać zmianom wielkości powierzchni międzyfazowej substrat/produkt.

Przedstawione powyżej (rys. 1 i 2) zależności nie stwarzają możliwości rozróżnienia krzywych kinetycznych, a tym samym nie pozwalają na zapostulowanie mechanizmu reakcji w oparciu o przebiegi typu: $\alpha - T$ i $\frac{d\alpha}{dt} - T$.

W pracy [3] wykazano, że w układzie:

$$\frac{1}{f(\alpha)} \frac{df(\alpha)}{d\alpha} = \alpha \quad (1)$$

czyli

$$\left(\frac{DDTG}{DTG^2} - \beta \frac{E}{RT^2} \frac{1}{DTG} \right) = TG \quad (2)$$

istnieje możliwość rozróżnienia modeli kinetycznych. Jest to spowodowane charakterystycznym dla danego rodzaju kontroli szybkości przebiegiem krzywych kinetycznych - rys. 3.

Należy zauważyć, że dla sporządzenia zależności typu (2) trzeba znać wartości energii aktywacji E . Można tego dokonać korzystając z równania:

$$\ln g(\alpha) - 2 \ln T = A - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

gdzie:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}, \quad (4)$$

g, f - funkcje kinetyczne [1],

A - stała [5],

T - temperatura,

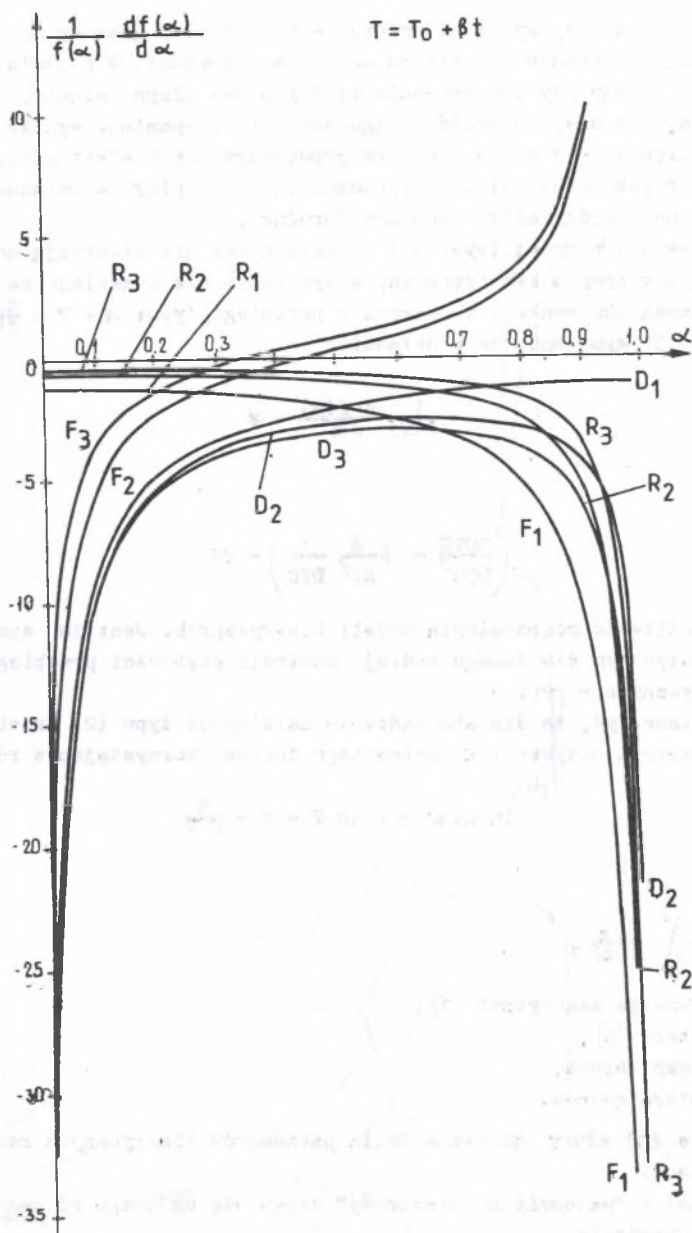
R - stała gazowa.

Równanie (3) służy do wyznaczenia parametrów kinetycznych reakcji "metodą całkową".

Natomiast w "metodzie różniczkowej" używa się ogólnego równania kinetycznego w postaci:

$$\ln f(\alpha) = \ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{E}{RT} - \ln k_0 \quad (5)$$

gdzie: k_0 - współczynnik przedeksponencjalny.



Rys. 3. Zależność ilorazu modelowej funkcji kinetycznej w postaci różniczkowej $f(\alpha)$ i jej pochodnej $\frac{df(\alpha)}{d\alpha}$ od stopnia przereagowania α dla poszczególnych rodzajów kontroli szybkości reakcji. Przebiegi służące do wytypowania hipotezy co do mechanizmu reakcji przebiegającej w warunkach politermicznych - sposób 1 [3].

Ponieważ w pomiarach kinetycznych realizowanych w warunkach politermicznych zależnością podstawową jest krzywa kinetyczna typu: stopień prze-reagowania - temperatura ($\alpha - T$), to biorąc pod uwagę równanie (5) możemy stwierdzić, że zmienność lewej strony równania (5) z temperaturą odpowiada zmienności prawej strony równania (5) w funkcji temperatury. Wyłania się w ten sposób nowa metoda rozróżnienia modeli kinetycznych w warunkach liniowego wzrostu temperatury.

Zilustrowano to na rys. 4. Wynika z niego, że w układzie współrzędnych $\ln f(\alpha) - T$ krzywe odpowiadające modelom dyfuzyjnym (D) są silnie malejące, zależności odnoszące się do modeli reakcyjnych (R) są dla znacznego zakresu temperatur stałe, natomiast krzywe dotyczące modeli zarodkowych (F) posiadają maksimum i są silnie monotoniczne.

Model R_1 obrazuje zależność zbliżoną do prostej równoległej do osi odciętych przebiegającą poprzez wartości ujemne. Modele R_2 i R_3 posiadają w znacznym zakresie przebiegi prawie równoległe do osi odciętych, natomiast przy końcu przedziału (dla wysokich stopni przereagowania) zbiegają do zera.

Model D_1 reprezentuje krzywa malejąca poprzez wartości dodatnie i wypukła ku dołowi. Z kolei modele D_2 i D_3 przedstawiają krzywe malejące - również poprzez wartości dodatnie, z tym że posiadają one obydwaj rodzaje wypukłości.

Model F_1 posiada przebieg częściowo podobny do modelu R_1 , z tym że przy końcu przedziału dla modelu F_1 następuje gwałtowny spadek wartości. Natomiast modele F_2 i F_3 reprezentują krzywe z maksimum przebiegające poprzez wartości ujemne.

Przedstawione na rys. 4 modelowe zależności typu:

$$\ln f(\alpha) - T \quad (6)$$

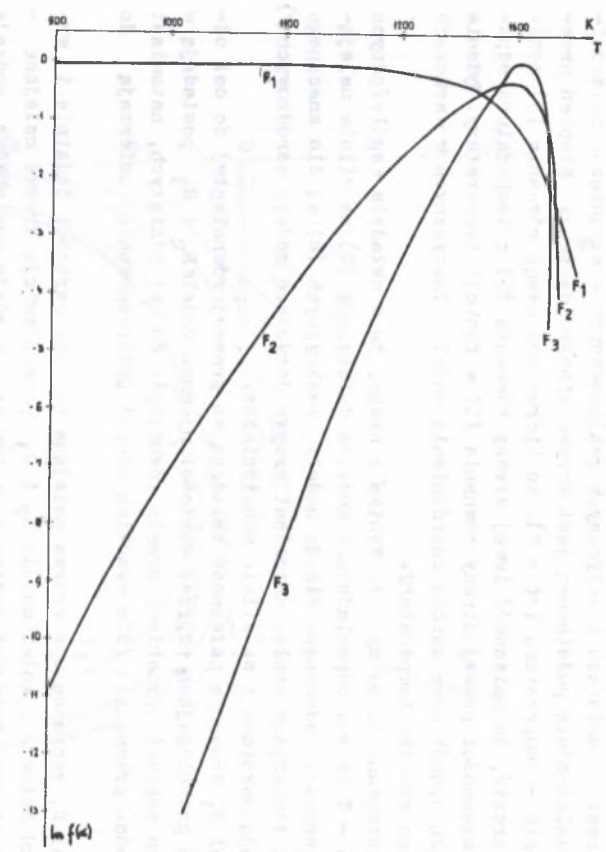
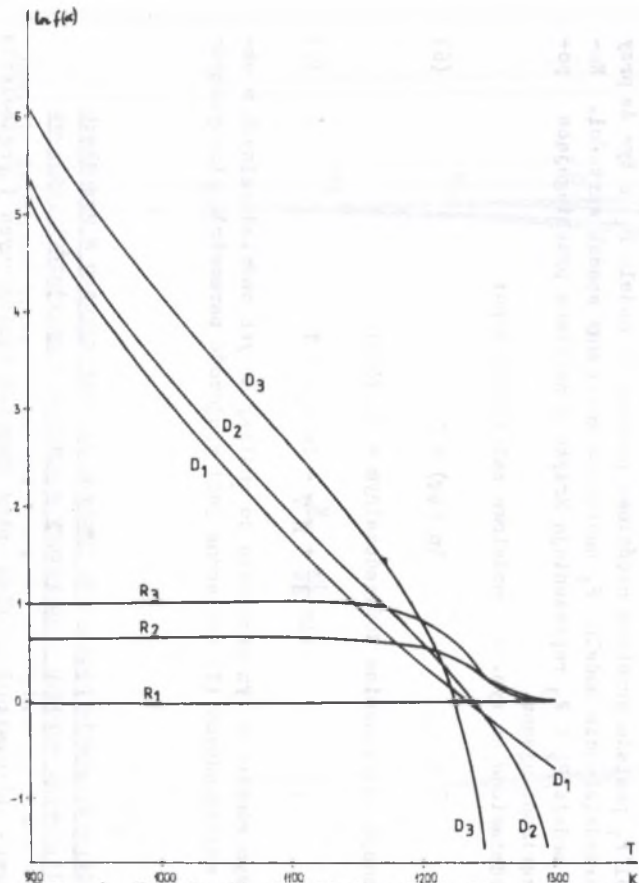
odpowiadają zależnościom doświadczalnym w postaci:

$$\left(\ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{E}{R \cdot T} - \ln k_0 \right) - T \quad (7)$$

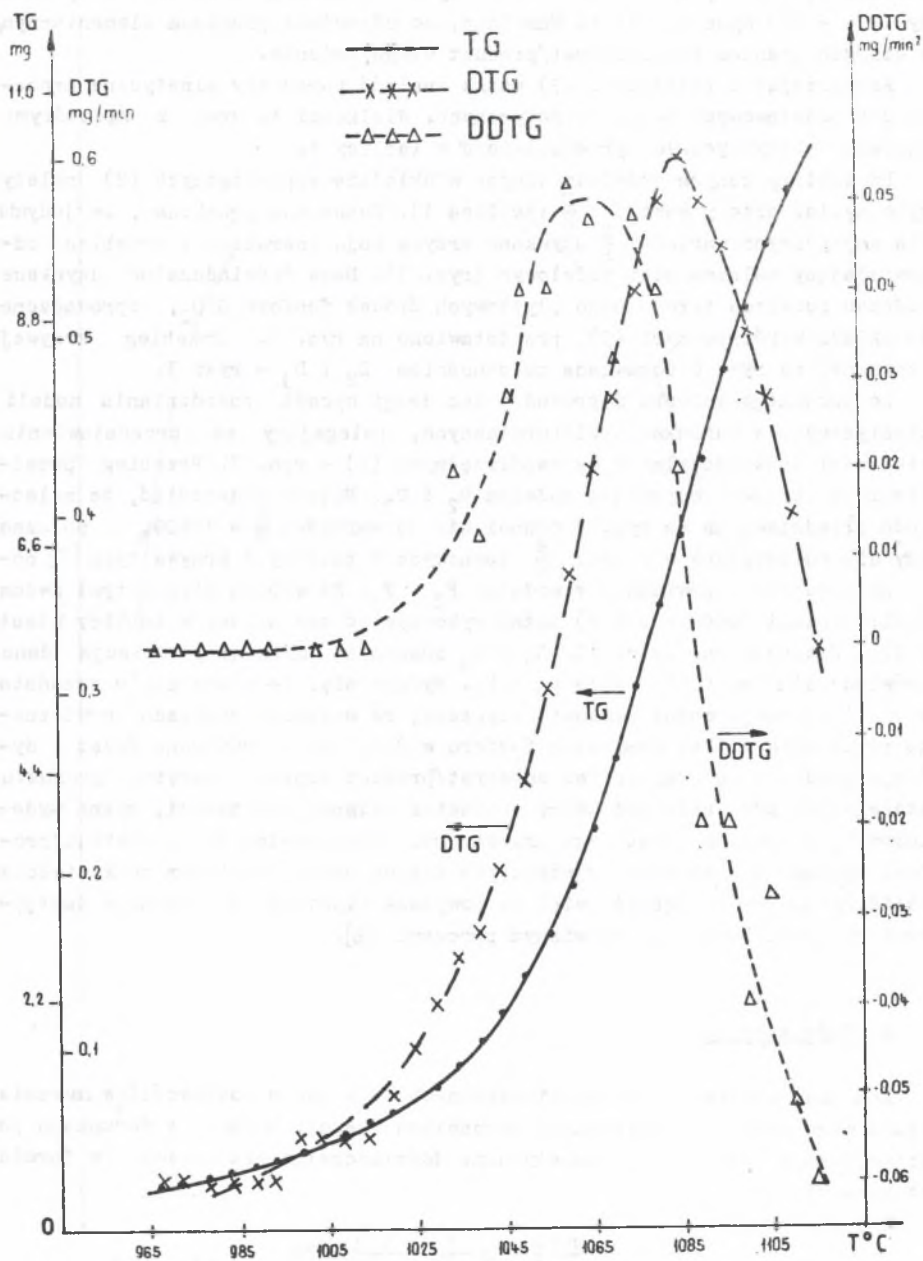
Przy czym również w tym przypadku do analizy danych doświadczalnych w układzie współrzędnych (7) konieczna jest znajomość parametrów kinetycznych E i k_0 .

3. Zapostulowanie mechanizmu procesu przebiegającego w warunkach liniowego wzrostu temperatury w oparciu o zależności modelowe

W pracy [6] wystąpił problem opisu krzywych kinetycznych i postawienia hipotezy co do mechanizmu przebiegu procesu rozkładu płytkowych źródeł domieszek fosforu. Krzywe kinetyczne uzyskane dla tego materiału za pomocą termowagi Mettler przedstawiono na rys. 5.



Rys. 4. Zależność $\ln f(\alpha)$ w funkcji temperatury T dla poszczególnych rodzajów kontroli szybkości reakcji. $k_0 = 7,4 \cdot 10^3$, $\frac{E}{R} = 3,16 \cdot 10^4$. Przebiegi służące do wytypowania hipotezy co do mechanizmu reakcji przebiegającej w warunkach politermicznych - sposób 2



Rys. 5. Wyniki badań termograwimetrycznych nad rozkładem termicznym płyt-kowych źródeł domieszek fosforu w próżni $p = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Szybkość og-rzewania $\beta = 4$ K/min. Masa próbki $m_0 = 0,3209$ g

Zamieszczone na rys. 5 krzywe zmian szybkości reakcji w funkcji temperatury (DTG - TG) wykazują efekt maksimum, co odpowiada procesom elementarnym, w których granica faz substrat/produkt ulega zmianie.

Korzystając z zależności (3) można znaleźć parametry kinetyczne procesu dla podstawowych modeli kinetycznych. Wielkości te wraz z niektórymi miarami statystycznymi przedstawiono w tabelicy 1.

Do analizy danych doświadczalnych w układzie współrzędnych (2) należy wykorzystać cztery wartości $\frac{E}{R}$ (tabelica 1). Można się przekonać, że jedynie dla najwyższych wartości $\frac{E}{R}$ uzyskane krzywe mają charakter i przebieg odpowiadający zależnościom modelowym (rys. 3). Dane doświadczalne uzyskane podczas rozkładu termicznego płytkowych źródeł fosforu SiO_2 , prowadzone do układu współrzędnych (2), przedstawiono na rys. 6. Przebieg krzywej pokazanej na rys. 6 odpowiada zależnościom D_2 i D_3 - rys. 3.

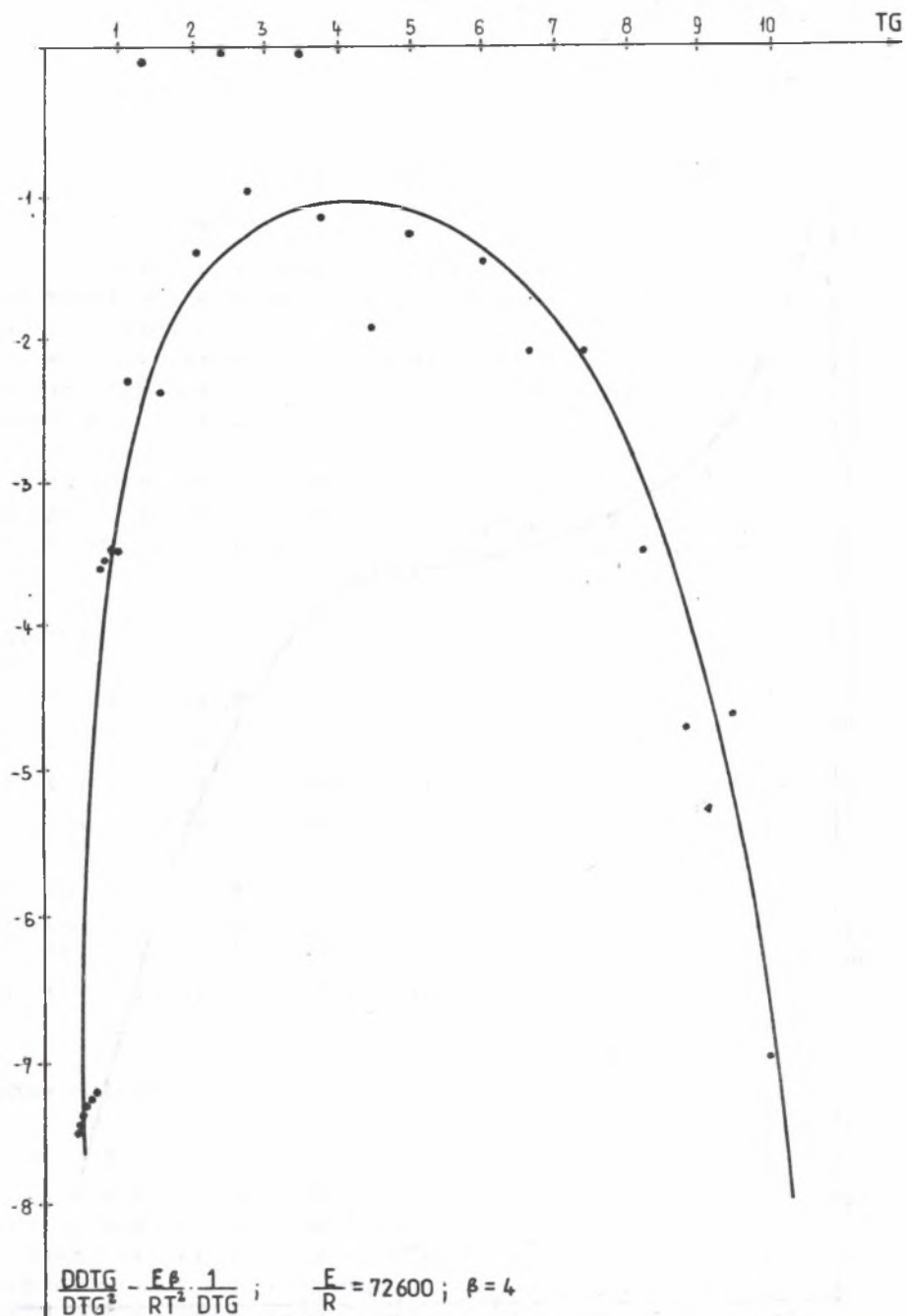
Do podobnego wniosku doprowadza też drugi sposób rozróżniania modeli kinetycznych w warunkach politermicznych, polegający na przedstawieniu wielkości doświadczalnych we współrzędnych (7) - rys. 7. Przebieg przedstawionej krzywej odpowiada modelom D_2 i D_3 . Należy podkreślić, że zależność przedstawiona na rys. 7 odnosi się do wartości $\frac{E}{R} = 72600$, podczas gdy dla pozostałych wartości $\frac{E}{R}$ zawartych w tabelicy 1 krzywa typu [7] posiada przebieg odpowiadający modelom F_2 i F_3 . Do wyboru między tymi dwoma możliwościami (modele D i F) można wykorzystać zestawiony w tabelicy 1 test S (7). Wskazuje on, że modele D_2 i D_3 znacznie dokładniej opisują dane doświadczalne aniżeli modele F_2 i F_3 . Wydaje się, że w oparciu o przedstawione informacje można postawić hipotezę, że szybkość rozkładu termicznego płytkowych źródeł domieszek fosforu w SiO_2 jest limitowana przez dyfuzję produktu od granicy faz substrat/produkt poprzez warstwę produktu stałego. Biorąc także pod uwagę charakter badanej substancji, można wydedukować, że podczas przebiegu procesu rozkładu granica faz substrat/produkt występuje w obrębie pojedynczych ziaren próbki - ziaren o kształcie zbliżonym do kuli. Okazało się, że powyższe hipotezy są zbieżne z dostępnymi wynikami badań nad omawianym procesem [6].

4. Podsumowanie

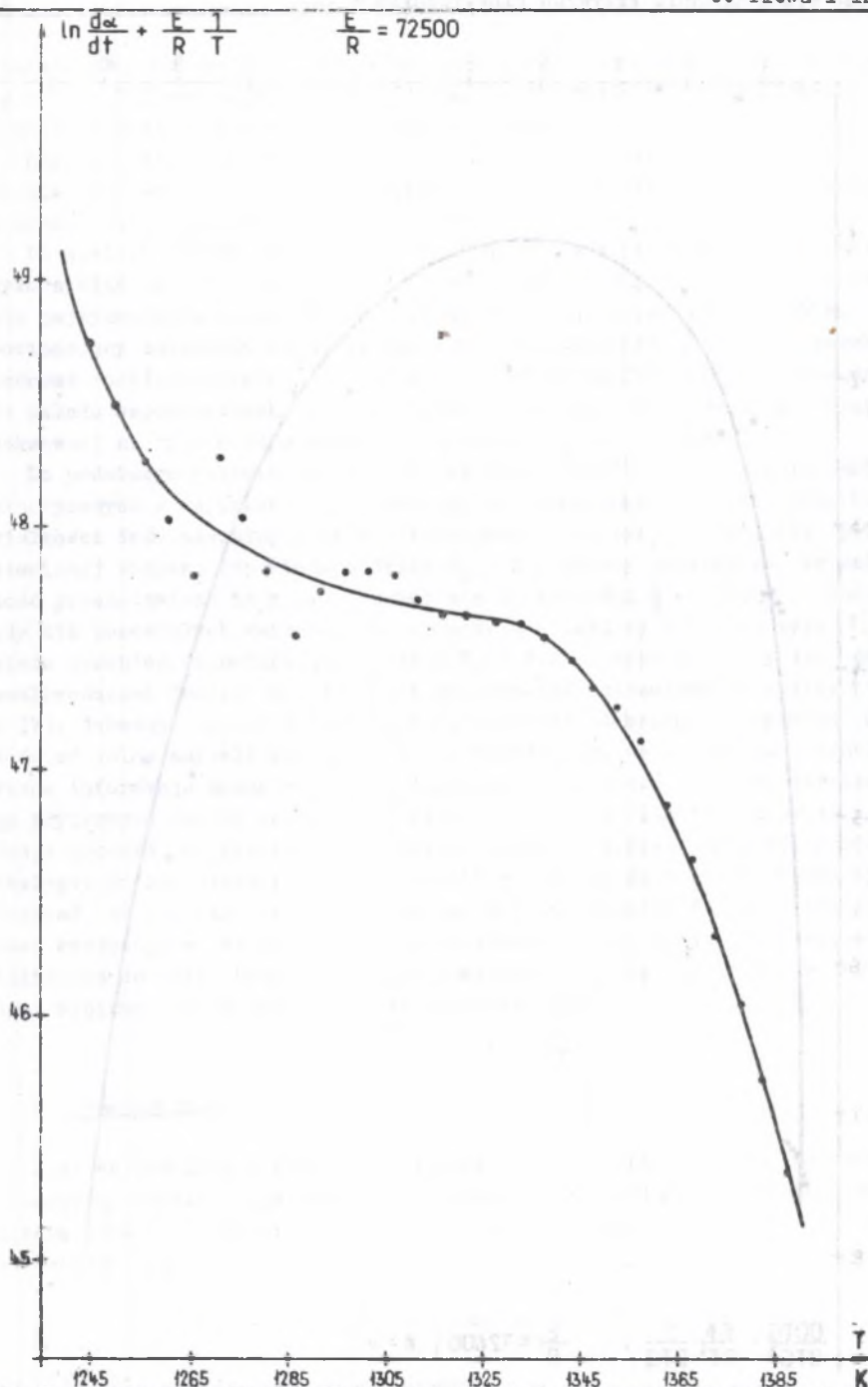
Analiza modelowych równań kinetycznych daje pewne możliwości w zakresie właściwego doboru i wytypowania mechanizmu reakcji badanej w warunkach politermicznych. W tym celu należy dane doświadczalne przedstawić w formie zależności typu:

$$\left(\frac{DDTG}{DTG^2} - \beta \frac{E}{RT^2} - \frac{1}{DTG} \right) - TG$$

i porównać z przebiegami teoretycznymi:



Rys. 6. Zależność typu (2) dla danych doświadczalnych dotyczących rozkładu termicznego płytkowych źródeł domieszek fosforu



Rys. 7. Zależność typu (6) dla danych doświadczalnych dotyczących rozkładu termicznego płytkowych źródeł domieszek fosforu

$$\frac{1}{f(\alpha)} \frac{d f(\alpha)}{d \alpha} = \alpha$$

lub też te wartości pomiarowe przedstawić we współrzędnych:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} + \frac{E}{R T} - \ln k_0\right) = T$$

i porównać z krzywymi teoretycznymi: $\ln f(\alpha) = T$.

Do realizacji powyższych sposobów rozróżniania należy wcześniej obliczyć możliwe wartości parametrów kinetycznych E i k_0 dla podstawowych równań kinetycznych.

W wyniku porównywania można wskazać na rodzaj kontroli badanego procesu. Tak wytypowany model, według którego prawdopodobnie przebiega badany proces, musi zostać poddany weryfikacji w oparciu o fizykochemiczną naturę zjawiska.

Można przypuszczać, że przedstawione sposoby rozróżniania modeli kinetycznych w warunkach politermicznych stanowią przyczynek dla prawidłowego zapostulowania mechanizmu reakcji badanej w warunkach politermicznych.

LITERATURA

- [1] Fevre, A., Murat M.: J. Thermal Analysis, 7 (1975) 429.
- [2] Plewa J., Norwisz, J., Romańska M.: Prace IMN, 8 (1979) 66.
- [3] Plewa J., Hajduk N., Norwisz J., Romańska M.: Prace IMN, 9 (1980) 12.
- [4] Plewa J., Norwisz J., Hajduk N., Romańska M.: Thermochemica Acta 46 (1981) 217.
- [5] Coats A.W., Redfern J.P.: Nature, 201 (1964) 68.
- [6] Norwisz J. i inni: Kinetyka rozkładu stałych płytkowych źródeł domieszek fosforu. IMN, Gliwice 1981 (praca niepublikowana).
- [7] Swaminathan V. i inni: Thermochemica Acta, 39 (1980) 329.

МЕТОДЫ РАЗЛИЧЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ В ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Резюме

В работе представлены кинетические кривые полученные для разных режимов контроля процесса в политермических условиях.

Важно на образцовых функциях были предложены два метода различения кинетических кривых в условиях линейного роста температуры. Первый из них заключается в сравнении опытных зависимостей в системе:

$$\left(\frac{DDTG}{DTG^2} - \beta \frac{E}{RT^2} \cdot \frac{1}{DTG} \right) - TG$$

с теоретическими кривыми:

$$\frac{1}{f(\alpha)} \frac{d f(\alpha)}{d \alpha} - \alpha$$

Для второго метода опытные данные представляется в координатах:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} - \frac{E}{RT} - \ln k_0 \right) - T$$

и сравнивается с образцовыми кривыми в системе:

$$\ln f(\alpha) - T$$

Указанные выше методы были сравнены с положительным результатом полученным на опытном материале относящимся к термическому разложению пластинчатых источников примесей фосфора в двуокиси кремния в условиях пониженного давления.

THE WAYS OF DIFFERENTIATING KINETIC CURVES IN POLYTHERMIC CONDITIONS

Summary

The were presented kinetic courses obtained for various kinds of process control in polythermic conditions.

Basing oneself on model functions there were suggested two ways of differentiating kinetic curves in the conditions of linear temperature rise. The first of them consists in the comparison of experimental dependencies in the system:

$$\left(\frac{DDTG}{DTG^2} - \beta \frac{E}{RT^2} \cdot \frac{1}{DTG} \right) - TG$$

with theoretical courses:

$$\frac{1}{f(\alpha)} \frac{d f(\alpha)}{d \alpha} - \alpha$$

In the other way the experimental data are presented in the coordinates:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} - \frac{E}{RT} - \ln k_0 \right) - T$$

and are compared with model curves in the system

$$\ln f(\alpha) - T$$

The above ways were checked with positive result on experimental material concerning thermal decomposition of lamellar sources of phosphorus admixtures in silica in the conditions of lowered pressure.