

**ДИРЕКТЕН ИНТЕГРАЛЕН МЕТОД
ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ КИНЕТИКАТА НА ДЕСТРУКЦИЯ
НА СЛОЖНИ ТВЪРДОФАЗНИ ПРОЦЕСИ
С ДАННИ ОТ НЕИЗОТЕРМИЧНА ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ**

Неделчо Митев Неделчев

**A DIRECT INTEGRAL METHOD FOR ANALYSIS OF THE KINETICS
OF THE DESTRUCTION OF COMPLEX SOLID-PHASE PROCESSES
WITH DATA FROM NON-ISOTHERMIC THERMOGRAVIMETRY**

Nedelcho Mitev Nedelchev

Prof. Asen Zlatarov University, Burgas-8010, Bulgaria
email: nnedelchev@btu.bg

Abstract: A new method of decomposition, identification and parameterization for the analysis of the kinetics of parallel, consecutive and mixed processes of destruction of solid-phase systems was developed. The results of the method are S integral kinetic models of the constituent sub-processes $g_k(\alpha)$, activating energies E_k , pre-exponential coefficients A_k and weight coefficients w_k ($k = 1, 2, \dots, Sp$). The method was tested with an especially developed example of a system of two parallel sub-processes. The method was applied for the analysis of the kinetics of the process of destruction of chitin, extracted from Black sea crabs.

Keywords: Non-isothermal Kinetic study, Complex processes, Integral method, Splitting of stage

1. Въведение

Физическите процеси, протичащи със загубата на летливи вещества, когато твърди материали като гориво, полимери, отпадъци, се нагряват, са често срещани при пиролиз, газификация и горене, при всяка термична деструкция на твърдо гориво с отделяне газове и пари.

Кинетичният анализ на топлинните процеси на разпадане е обект на голям брой изследвания. Интересът е напълно оправдан. От една страна, кинетичните данни са от основно значение за всеки вид устройство, в което се осъществява термично разлагане, а от друга – кинетиката е неразривно свързана с механизмите на разлагане. Познаването на механизмите позволява да се постулират кинетични уравнения и

обратно – кинетиката е отправна точка да се постулират механизми за термично разлагане [1].

Кинетичният анализ се извършва чрез обработка на експериментални данни от деструкцията на изследвания обект при постоянна температура (изотермични методи) или с променлива (най-често изменяща се с постоянна скорост) температура (неизотермични методи). Експерименталните данни включват последователното изменение на масата на пробата (TG-данни) и на температурата (T) във времето (τ), данни за диференциално-сканираща калориметрия (DSC), вид и дебит на продухвания газов поток, чувствителност и др. Резултатите от кинетичния анализ са активиращата енергия E , предекспоненциалния коефициент (коефициент на *Арениус*) A и кинетичния модел в диференциална $f(\alpha)$ или в интегрална $g(\alpha)$ форма и др.

Когато обектите на термична деструкция са прости вещества, то и кинетичните процеси (степени) – един или няколко – обикновено са разделени във времето и могат да се изследват независимо един от друг [2, 3]. За изследване на кинетиката на единични степени са разработени голям брой методи [3].

При кинетичен анализ на сложни обекти (полимерни композиции, горива, отпадъчни продукти, пълнители и др., протичат последователни и припокриващи се, паралелни и смесени процеси. Тези процеси не могат да се опишат с кинетични модели на единични процеси. Изследването на тези системи включва идентификация на броя, вида и параметрите на протичащите процеси и тегловните коефициенти от комплексния процес. Поради сложността на проблема са разработени методи, които изследват отделни страни от кинетичния анализ.

Braun u Burnham [4], разглеждат сложния процес като разпределена система, на която може да се определи активиращата енергия, докато останалите параметри се определят приблизително. *Miura* [5] предлага разпределените системи да се описват с модели от първи ред и разпределена активираща енергия DAEM (Distributed Activation Energy Model), но уникална за всяка химическа група. Този подход позволява да се определи и тегловния коефициент на всеки модел. *Caballero* и колектив [1] разширяват подхода на *Miura*, като декомпозицията до модели от първи ред се извършва с експериментални TG-данни получени при различни, но постоянни за даден експеримент скорост на нагряване β . Приема се, че сложния процес се състои от краен брой паралелни процеси.

В [6, 7] е приложен псевдо-изоконверсионен подход към сложни разпределени системи с модели от произволен ред. Доказано е, че точността на определяне на активиращата енергия е по-висока, поради по-пълното използване на експерименталните данни.

Разработени са методи за декомпозиция на сложни системи чрез използване на *Гаусови* вероятностни криви и криви на други известни разпределения. Недостатък на тези методи е, че разлагането на подпроцеси се извършва отделно за всеки експеримент с определена скорост на нагряване.

Целта на настоящата разработка е реализиране на директен интегрален метод за пълна кинетична декомпозиция на процесите на деструкция на сложни твърдофазни системи до подпроцеси, описвани с интегрални кинетични модели. Подпроцесите, включени в комплексната степен на деструкция ще се разглеждат като паралелни с различни измествания (закъснения), дължащи се на параметрите на кинетичните уравнения. Коректността на разработения метод ще се провери чрез специално

създаден тестов пример, композиран от два припокриващи се паралелни подпроцеса. След това методът ще бъде приложен за кинетична деструкция на хитин, получен от раци от Черно море.

2. Математичен апарат

Обобщеното кинетично уравнение на процесите на деструкция на твърди вещества най-често се дава във вида [8]

$$v_{\alpha} \equiv \frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) h(p), \quad (1)$$

където α е степен на конверсия за съответния процес или подпроцес и се изчислява по формулата

$$\alpha = \frac{m_i - m_{\tau}}{m_i - m_f}, \quad (2)$$

където:

- m_i , m_f и m_{τ} са съответно началната, крайната и текущата (в момент τ) маси на пробите;
- $f(\alpha)$ е диференциална кинетична функция, която най-често се дава с уравнението на Šesták–Berggren (SB) [9]
- $f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p$; (3)
- R е универсална газова константа ($R=8.314472$);
- $h(p)$ е функция, която отчита влиянието на налягането върху v_{α} . При експериментални данни, получени при налягане, близко до атмосферното, $h(p) \approx 1$. При по-нататъшните изследвания ще се приема $h(p) = 1$.

Разработени са повече от 40 основни кинетични модела, които описват най-често протичащите единични процеси на твърдофазна деструкция [3].

В програмната реализация на разработвания метод са включени 27 модела, като са добавени и три обобщени кинетични функции $F_n(\alpha)$, $P_m(\alpha)$ и $A_p(\alpha)$ (Табл. 1). Преобладаващата част от основните модели (в това число и невключените в програмния пакет) са частни случаи на тези функции. Основните модели са без идентификационен параметър, докато обобщените функции имат по един, съответно n , m , p .

Friedman [10] предлага логаритмичната форма на уравнение (1) (без $h(p)$) да се използва за определяне на активиращата енергия:

$$\ln(v_{\alpha,i}) = \left\{ \ln(A) + \ln[f(\alpha_i)] \right\} - \frac{E}{RT_i}. \quad (4)$$

Съпътстващите грешки в TG-данните се отразяват по силно върху v_{α} , отколкото върху α . Поради това по-често се използват интегралните методи за кинетичен анализ. Ако скоростта на нагряване по $\beta = dT/d\tau = \text{const}$, то след преобразуване на уравнение (1) ще се получи

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

или, след разделяне на променливите

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (6)$$

Таблица 1. Обобщени интегрални кинетични функции

Означение	Функция $g(\alpha)$	Забележка
$F_n(\alpha)$	$\frac{(1-\alpha)^{(1-n)} - 1}{N(n-1)}$	$N = \left \frac{1}{n-1} \right $
$P_m(\alpha)$	$\frac{\alpha^{(1-m)}}{M(1-m)}$	$M = \left \frac{1}{m-1} \right $
$A_p(\alpha)$	$\frac{[-\ln(1-\alpha)]^{(1-p)}}{P(1-p)}$	$P = \left \frac{1}{p-1} \right $

Левият интеграл на (6) е решим за частни случаи на $f(\alpha)$, при които един или два от степенните показателя на уравнение (3) са нули.

Десният интеграл е аналитично нерешим. При определени приближения са получени аналитични зависимости, които се прилагат при кинетични разчети. Най-широко приложение е намерило решението, известно като метод на *Kissinger-Akahira-Sinose* (KAS) [11]

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)E}\right) - \frac{E}{RT}. \quad (7)$$

При определена стойност на α_0 , еднаква за експериментите с различна стойност на β_j , определената активираща енергия E не зависи от вида на функцията $g(\alpha)$.

В [6, 7] е разработен псевдо-изоконверсионен метод, при който, вместо при определена стойност на α_0 , определянето на E_α се извършва за интервала $\alpha_0 \pm \Delta\alpha$. Доказано е, че при подходяща стойност на $\Delta\alpha$ този подход е по-обхватен, тъй като се използват по-пълно експерименталните TG-данни, а това позволява за този интервал да се определи коефициента на *Арениус* A и вида на интегралния кинетичен модел $g(\alpha)$.

Ако в изследваната степен на термична деструкция протича единичен процес с постоянни параметри на триплета E , A и $g(\alpha)$, то псевдо-изоконверсионен метод може да се разшири за целия изследван обхват на степента на разделяне, най-често $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$, при което да се идентифицира и параметризира целият процес. Този подход е заложен в разработвания метод за идентификация на комплексни процеси.

При деструкция на сложни твърдофазни системи, е възможно в една комплексна степен на деструкция да протичат следните типа единични процеси: паралелни, последователни и смесени. За опростяване на алгоритъма ще разглеждаме подпроцесите като паралелни, но с различни измествания (закъснения). Идентификацията на комплексната степен включва определяне броя и типа на протичащите единични процеси и съответните интегрални кинетични модели $g_j(\alpha)$, които те отразяват. Параметризирането на степента разделяне включва определянето на тегловните коефициенти на всеки от единичните процеси, активиращите енергии E_j и коефициентите на Арениус A_j .

Ако използваме зависимостта от метода на KAS и означим

$$D = \frac{ART^2}{\beta E} \text{EXP}\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (8)$$

ще се получи

$$g(\alpha) = D. \quad (9)$$

При зададени коректни стойности на променливите, включени в D , и на параметъра на обобщените функции, определянето на α не представлява проблем за повечето основни кинетични модели и за обобщените функции.

При експериментални работни стойности на β_j , $T_{j,i}$ и $\alpha_{j,i}^{\text{work}}$, разработеният алгоритъм реализира търсене на броя на кинетичните подпроцеси (Sp) в комплексната степен на разделяне, като за всеки подпроцес се търсят кинетичната функция $g_k(\alpha)$, по която той протича, активиращата му енергия E_k , коефициента на Арениус A_k и тегловния му коефициент w_k в обединената степен. Критерий за оптимална идентификация е минимална разлика между изчислените по модела $\alpha_{j,i}^{\text{calc}}$ и работните експериментални степени на конверсия $\alpha_{j,i}^{\text{work}}$:

$$J = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N_0} \left[\alpha_{j,i}^{\text{work}} - \sum_{k=1}^{\text{Sp}} w_k \alpha_{k,j,i}^{\text{calc}} \right]^2 \quad (10)$$

Като допълнителни критерии може да се използват вариацията, стандартното отклонение σ , коефициента на корелация R^2 и др.

3. Описание на алгоритъма

3.1. Подготовка на експерименталните данни

Експерименталните данни включват по N_0 броя TG-експериментални точки от всеки от M експеримента. Всяка точка включва реалното време ($\tau_{j,i}$) на отчитане, текущата температура $T_{j,i}$ и масата на пробата $m_{j,i}$. За коректност на декомпозицията, идентификацията и параметризирането е необходимо да се проведе при $j \geq 3$, като най- често $j = 4$.

3.1.1 Филтриране. Експерименталните данни за масата на пробата винаги са съпътствани от шум, грешки на експеримента и на информационната система.

Основната част от тези грешки се отстраняват с прилагане на разработения двупосочен филтър от II ред:

$$m_1^{f, fw} = K_{f,i}^2 m_1^{exp} + 2(1 - K_{f,i}) m_{i-1}^{f, fw} + (1 - K_{f,i})^2 m_{i-2}^{f, fw}; \quad (11)$$

$$m_1^{f, bw} = K_{f,i}^2 m_1^{exp} + 2(1 - K_{f,i}) m_{i+1}^{f, bw} + (1 - K_{f,i})^2 m_{i+2}^{f, bw};$$

$$m_1^{f, exp} = \frac{m_1^{f, fw} + m_1^{f, bw}}{2}, \quad (12)$$

където индексите (^f), (^{fw}) и (^{bw}) означават съответно филтрираната стойност, стойности на прав ход и обратен ход на филтруване;

Коефициентът на филтъра $K_{f,i}$ се определя по формулата

$$K_i^f = \frac{\Delta \tau_i}{\Theta^f + \Delta \tau_i}, \quad (13)$$

където $\Delta \tau_i$ е стъпката между две съседни точки от експеримента а Θ^f - времеконстанта на филтъра. При $\Theta^f = 0$ ($K_i^f = 1$), филтърът е напълно пропусклив, а при $\Theta^f \rightarrow \infty$ ($K_i^f = 0$) той е напълно непропусклив. Обикновено при TG-експериментите $\Delta \tau_i \approx \text{const}$, поради което и K^f се приема постоянен за всички точки. Препоръчва се K^f да е един и същ за и всички M експеримента, включени в идентификационната банка с данни.

При по-нататъшните означения индексът (^f) ще се пропуска.

3.1.2. Изчисляване на степента на конверсия. Извършва се за всяка точка от всеки експеримент по формула (2) при използване на филтрираните стойности на масата на пробата.

3.1.3. Определяне на броя на работните точки. Съвременните термоанализатори формират $N = 5000-10000$ точки от единичен експеримент. За кинетичен анализ са достатъчни $N_0 = 50-200$ точки от всеки експеримент [1]. За намаляване на грешката от характера на кинетичните криви е необходимо работните точки да са равно отдалечени една от друга в α - T -координатна система. При нормализирани температури

$$\hat{T}_i = \frac{T_i}{T_N - T_1} \quad (14)$$

и зададен минимален брой точки N_0 , то координатите на първите две точки ще бъдат

$$\begin{aligned} \alpha_1^{\text{work}} &= \alpha_1^{\text{exp}}, & \hat{T}_1^{\text{work}} &= \hat{T}_1^{\text{exp}}, \\ \alpha_2^{\text{work}} &= \alpha_{\Delta n}^{\text{exp}}, & \hat{T}_2^{\text{work}} &= \hat{T}_{\Delta n}^{\text{exp}}, \end{aligned} \quad (15)$$

където $\Delta n = N/N_0$, а координатите на всяка от следващите точки ще бъдат на тези точки, които да удовлетворяват условието за равноотдалеченост:

$$\left| \sqrt{(\alpha_1^{\text{work}} - \alpha_{i-1}^{\text{work}})^2 + (\hat{T}_1^{\text{work}} - \hat{T}_{i-1}^{\text{work}})^2} - l \right| \leq \varepsilon_1 \quad (16)$$

където

$$l = \sqrt{(\alpha_2^{\text{work}} - \alpha_1^{\text{work}})^2 + (\hat{T}_2^{\text{work}} - \hat{T}_1^{\text{work}})^2}, \quad \varepsilon_1 = \left| \frac{\alpha_{j,5}^{\text{exp}} - \alpha_{j,1}^{\text{exp}}}{4} \right|. \quad (17)$$

Тъй като всяка степен на разделяне започва от приблизително равновесие на кинетичните процеси, то $\alpha_2^{\text{work}} \approx \alpha_1^{\text{work}}$, т.е. l зависи само от линейно променящата се температури. Броят на реалните работни точки $N_{0,r}$ е винаги по-голям от N_0 . При необходимост от точно определен брой работни точки N_0 , това може да се постигне чрез итеративна процедура с редуциране на Δn за следващата итерация (r)

$$\Delta n_r = \Delta n_{r-1} \frac{N_{0,r}}{N_0} \quad (18)$$

3.2. Област на изследване

3.2.1. *Област на експерименталните данни.* В началото и в края на всяка експериментална степен на разделяне с странични фактори, които влияят отрицателно върху надеждността на резултатите от кинетичния разчет. Поради това тези експериментални данни се елиминират. Най-често се използват експерименталните данни от областите $0.10 \leq \alpha \leq 0.90$ или $0.05 \leq \alpha \leq 0.95$.

3.2.2. *Брой на предполагаемите подпроцеси (Sp).* Определя се от априорна информация, кинетичен анализ на подобни обекти, анализ на данни (брой пикове) от диференциално-сканираща колориметрия (DSK), от $d\alpha/dT$, $d\alpha/d\tau$ криви, пробни експерименти на декомпозиция, разделяне чрез криви на Гаус и други разпределения, предварителни анализи и др. Всички тези и други методи гарантират само минималния брой подпроцеси.

Предварителни анализи се провеждат по съкратена процедура с минимален брой точки N_0 и брой експерименти M с различни β и само с обобщените функции. Ако се получат степенни показатели n , m , p (Табл. 1), по-големи от тези на основните кинетичните модели, това е признак за некоректен брой подпроцеси. Ако някоя степен е с незначим тегловен коефициент, то тя трябва да се редуцира.

Истинският брой подпроцеси се уточняват последователно в процеса на анализа до достигане на J_{\min} или до незначимо намаляване на J при следващото увеличаване на Sp .

3.2.3. *Видове кинетични модели и обобщени функции.* Определят се от априорна информация или от предварителни изследвания и кинетични анализи. За понижаване на риска от непълно задание и да повишаване на точността на кинетичния анализ, винаги се включват и обобщените функции. Областта на изменение на степенните показатели n , m , p се задават в по-широки граници от областта на семейството на

съответните основни кинетични модели. При липса на надеждна информация се включват всички кинетични модели.

3.2.4. *Области на изменение на E_k и A_k .* Ако липсва предварителна информация за активизиращите енергии и коефициентите на Арениус, те се задават в широки и в типични за повечето процеси граници. За предпочитане е да се зададат еднакви стойности за всички подпроцеси. Областите са динамични и могат за се свиват и изместват в процеса на кинетичния анализ на разделяне.

3.2.5. *Области на изменение на тегловните коефициенти w_k .* За предпочитане е те да са в целия работен обхват $0.0000 \div 1.0000$, като в процеса на разчета те се нормализират ($\sum w_k = 1.0000$).

3.2.6. *Брой цикли, итерации в цикъл, коефициент на редукция в цикъл, точност на оптимизация, ε и др.* Задават се според натрупания опит и интуиция за желана точност на резултатите.

3.3. Идентификация на кинетичните модели и функции и намиране на базови параметри

Първоначално зададената област на изследване е многомерна и широкообхватна и включва голям брой нелогични, нереализуеми и компютърно неизчислими комбинации от параметри, локални екстремуми на критерия на оптималност J и други проблемни ситуации. Големият брой параметри и дискретността на кинетичните модели и функции не позволява включването на оптимизационна процедура за директно движение към екстремума. Поради това идентификационната процедура започва чрез търсене на базово решение по метода *Монте-Карло*. Тя продължава до стабилизиране в определянето на кинетичните модели или функции, както и степенния показател на избраната функция. През този етап работната област се редуцира и/или измества при спазване на наложени ограничения на всяка променлива. Краят на този етап се определя от стабилността на решението при приемлива стойност на критерия на оптималност J_R , определян по формула (10) или друг критерий. Параметрите на това междинно решение V_R се съхраняват. Поради наличието на локални минимума на J , се прави проверка за уникалност на базовото решение. Ако решението вече е реализирано в предходни цикли на идентификация, то се отхвърля и търсенето му започна отначало.

До края на цикъла получените за всеки подпроцес кинетичен модел или функция и степенния ѝ показател не се изменят.

3.4. Симплекс метод на оптимално параметриране

Това е метод за движение към екстремум при изучаване на изчислените стойности на целевата функция във върховете на фигура, наречена симплекс и заменяне на най-лошата точка с координати на отразената точка [12]. За конкретното параметризиране, при избрани кинетични модели или функции със степенни показатели за всеки подпроцес, се параметризират съответните активизиращи енергии E_k , коефициентите на Арениус A_k и тегловните коефициенти w_k ($k = 1, 2, \dots, Sp$).

Първоначалният симплекс е разположен така, че един от върховете му съвпада с точката на решението V_R , а всички останали лежат на координатните оси. Тъй като не винаги е възможно намиране на точка, при която $J < J_R$, то върховете на симплекса се избират така, че $J_S \approx 1.02 J_R$.

Симплекс процедурата се изпълнява по метода на *Недлер-Мид* [12] с деформируем симплекс, при който симплексът се разтяга или свива в зависимост от стойностите на отразения връх. При Sp подпроцеси, в оптимизацията ще са включени $3.Sp-1$ променливи и симплексът ще бъде $3.Sp$ -мерен. Условието за спиране на търсенето е при достигане на симплекс, при който

$$\sqrt{\frac{1}{3.Sp} \sum_{j=1}^{3.Sp} (J_j - J_c)^2} \leq \varepsilon, \quad (19)$$

където J_c е стойността на критерия на оптималност в центъра на тежестта на симплекса, а ε е зададената точност за спиране на търсенето.

4. Експериментална част

4.1. Проверка на разработения метод чрез тестови данни

Разработеният тест включва комплексна симулационна степен, състояща се от два подпроцеса с функции, параметри и характеристики, дадени в Табл. 2.

Таблица 2. Характеристики на тестов пример с два препокрити подпроцеса

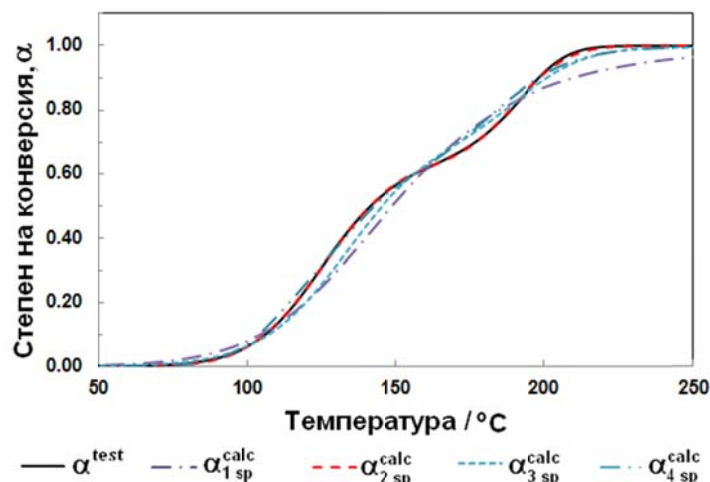
Параметри	Подпроцес 1	Подпроцес 2
Интегрална форма на кинетичния модел, $g(\alpha)$	$F_2(\alpha) = (1-\alpha)^{-1} - 1$	$F_{1,2}(\alpha) = (1-\alpha)^{-0.2} - 1$
Активираща енергия, $E / \text{J mol}^{-1}$	100000	150000
Коефициент на <i>Арениус</i> , A / min^{-1}	1.00×10^{12}	1.2×10^{15}
Тегловен коефициент, w	0.65	0.35
Начална маса на пробата, m_i / mg	5.0000	
Крайна маса на пробата, m_f / mg	0.0000	
Скорости на нагряване, $\beta / \text{deg min}^{-1}$	0.60; 0.65; 0.75; 0.90; 1.10.	
Общ брой точки от всеки експеримент, N	4700	
Стъпка между точките $\Delta\tau / \text{s}$	0.08	
Брой работни точки от всеки експеримент, N_0	150	

Резултатите от кинетичния анализ с тестови данни са дадени в Табл. 3. Тъй като стимулационните данни са „чисти“ от смущаващи фактори, то изследването е проведено при $0.0000 \leq \alpha \leq 1.0000$. При друга, приемливо голяма извадка от тази обхват, характерна за кинетичен анализ с реални TG-данни, резултатите не се изменят значимо.

От идентифицираните кинетични модели, параметри A_k , E_k и тегловни коефициенти w_k ($k = 1, 2, \dots, Sp$) могат да се изчислят стойностите за всеки подпроцес $\alpha_{k,j,i}^{calc}$, както и обединените стойности $\alpha_{j,i}^{calc}$. За $\beta = 1.1/ \text{deg min}^{-1}$ резултатите са показани на Фиг. 1.

Таблица 3. Резултати от кинетичен анализ със симулационни данни от тестов пример при идентификация на комплексна степен с два подпроцеса

Подпроцес №	Кинетичен модел	Степенен показател. n	Акт. енергия $E \times 10^{-5} / \text{J min}^{-1}$	Коеф. на Арениус A / min^{-1}	Тегл. коефициент, w
$Sp=1, \sigma = 4.137 \times 10^{-2}; R^2 = 0.98894$					
1	$F_n(\alpha)$	2.2231	0.6102	2.1356×10^6	1.0000
$Sp=2, \sigma = 3.514 \times 10^{-3}; R^2 = 0.99997$					
1	$F_n(\alpha)$	1.2093	1.4946	1.2825×10^{13}	0.3506
2	$F_2(\alpha)$	2.0000	1.0003	1.0311×10^9	0.6494
$Sp=3, \sigma = 2.073 \times 10^{-2}; R^2 = 0.99723$					
1	$F_{3/2}(\alpha)$	1.5000	1.2204	1.6673×10^{12}	0.3192
2	$F_{3/2}(\alpha)$	1.5000	0.7656	1.8765×10^8	0.6665
3	$F_{-1}(\alpha)$	-1.0000	1.7721	1.3567×10^5	0.0043
$Sp=4, \sigma = 2.141 \times 10^{-2}; R^2 = 0.99702$					
1	$F_3(\alpha)$	3.0000	1.3432	3.5791×10^{17}	0.4095
2	$F_{1/3}(\alpha)$	0.3333	2.4722	6.9123×10^{18}	0.0030
3	$F_{3/2}(\alpha)$	1.5000	1.4515	3.1876×10^{17}	0.1624
4	$F_{3/2}(\alpha)$	1.5000	0.9639	3.1144×10^9	0.4251



Фигура 1. Зависимости между на степента на конверсия и температурата за симуляционни (test) и изчислените (calc) след идентификация с различен брой подпроцеси (sp) стойности (степен на нагряване $1.1/\text{deg min}^{-1}$)

От Табл. 3 и Фиг. 1 се вижда, че при два подпроцеса ($Sp = 2$), резултатите, получени по разработения директен интегрален метод за идентификация и оптимизационна процедура за параметризиране, са много близки до симуляционните TG-данни, включени в тестовия пример. Въпреки че резултатите за $Sp = 3$ са близки до тези за $Sp = 2$, те са неприемливи, поради нереално ниската стойност на A_3 , и не подобряват стандартното отклонение. Резултатите за $Sp = 1$ и $Sp = 4$ се отличават съществено от симуляционно зададените данни. Тези резултати потвърждават, че най-добри резултати се получават при тестово заложените два подпроцеса.

4.2. Неизотермичен кинетичен анализ на термичното разпадане на хитин, получен от раци от Черно море

4.2.1 Обзор на термогравиметричните изследвания на хитин. Хитинът е вторият по разпространение полизахарид в природата след целулозата, с годишна продукция от 10^{10} – 10^{12} t [7]. Той представлява линейна верига от свързани β -(1-4)-свързани 2-ацетоамидо-2-деокси-D-гликопиранозни звена. Обикновено се изолира от екзоскелети на ракообразни, мекотели, насекоми и някои гъбички. Чрез деацетилирането му се получава хитозан, който намира приложение в различни области на медицината, козметиката, като биоадсорбент и др. [6,7].

На термичното му разлагане са посветени редица публикации. *Stawski* и колектив [13] определят по метода на *Friedman* средната активираща енергия на хитин от морски ракообразни, като за хитин от раци получават $E = 72 \pm 1 \text{ KJ mol}^{-1}$. Те не разглеждат кинетичните модели и подпроцесите на деструкция. *Stolarek* и колектив [14] декомпозират процеса на пиролиз на хитин на четири процеса (вкл. изпарение на

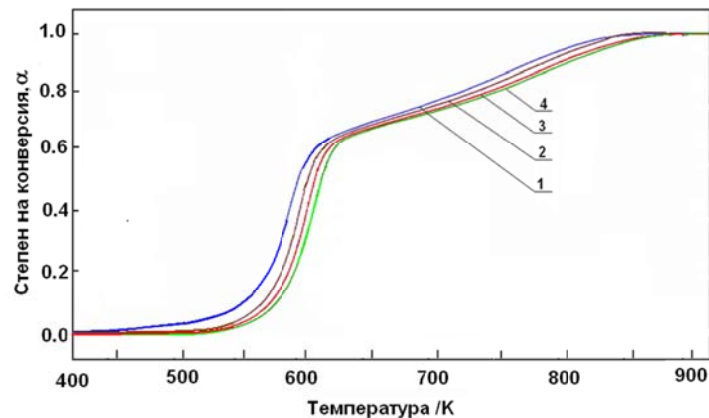
влажата) по метода KAS и специализиран софтуер, като за всеки процес определят активиращите енергии и коефициентите на *Арениус*. В [15] е изследвана кинетиката на деградация на хитин, получен от черупки от раци на фирма „Sigma-Aldrich“. Изследването е проведено при приемане, че деградацията се състои от две независими единични степени. За граница между двете степени е приета температурата, при която е минимумът на DSC-кривата. За всяка степен са определени активиращите енергии, коефициентите на Арениус, измененията на ентропията, енталпията и енергията на Гибс. Подобен подход е приложен и при деструкция на хитозан [16], като се приема, че кинетичните модели на процесите са от тип F_n и са определени степенните показатели. В [17] е проведено сравнително изследване на термична деструкция между хитин и хитозан, като са обсъдени процесите и междинните продукти на деструкция.

Arora и колектив [18] е провеждат сравнителен анализ на термичната деструкция на трите най-разпространени биополимера – хитин, хитозан, целулоза – чрез анализ по различни изоконверсионни методи. Те доказват, че термичната им стабилност е в последователност: целулоза > хитин > хитозан. *Wanjun* и колектив [19] изследват процеса на пиролиза на хитин и хитозан в азотна атмосфера и използване на метода DAEM. При тези условия активиращата енергия на хитин се изменя много по-малко, отколкото на хитозан по отношение на степента на конверсия.

В [6] е приложен псевдо изо-конверсионен подход при анализ на термичното разлагане на хитин от скариди от Черно море, идентифициране и параметриране за всеки псевдо изо-конверсионен отрязък при най-адекватната F_n -функция. Всички получени резултати – степенен показател, активираща енергия, коефициент на *Арениус*, изменението на ентропията, енталпията и енергията на *Гибс* – имат по един екстремум при степен на деструкция $\alpha = 0.6787$, което е предпоставка за съществуването на поне два подпроцеса. Подобен анализ е проведен и за термична деградация на хитин, получен от черноморски раци [6], като екстремумът е при $\alpha \approx 0.65$. Сравнителният анализ на активиращата енергия, определена по най-широко използваните методи за кинетичен анализ, показва, че тя има същият профил и близка стойност на α при максимума.

4.2.2 Експеримент. Термогравиметричните експериментите са проведени на апарат за комплексен термичен анализ STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH – Germany). Получени са експериментални данни за температурния интервал 20–600°C при четири скорости на нагряване $\beta = 6.0, 9.0, 12.0$ и $15.0 \text{ deg min}^{-1}$. Масите на пробите са около 3.5 mg. Продухването се осъществява с изкуствен въздух със скорост 20 ml min^{-1} .

Получени са по 7700–8000 точки за всеки експеримент. Всяка точка съдържа данни за времето τ , TG, DTG и DSC данни и др. Експерименталните данни са филтрирани с двупосочен филтър (формули 11, 12). Ходографът на линиите α - T след филтруване на данните са показани на Фиг. 2. Равномерното изместване на линиите е сигурен признак за коректността на данните, а характерът на линиите – че комплексният процес включва два или повече подпроцеси. Аналогични заключения могат да се направят и от характера на v_{α} , DTG и DSC кривите като функции от температурата.



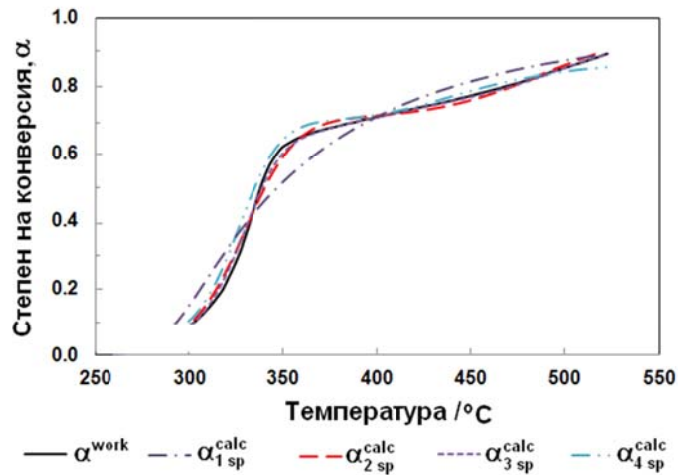
Фигура 2. Зависимости между степента на конверсия и температурата на хитин при четири скорости на нагряване: 1 - 6; 2 - 9; 3 - 12; 4 - 15 deg min⁻¹

Идентификацията и параметрирането е проведено при $0.10 \leq \alpha \leq 0.90$ с по 200 равномерно отдалечени точки от всеки експеримент. Всяка декомпозиция е проведена в 15 цикъла, като всеки от циклите е с 1000000 начален брой експерименти 5.

Резултатите от кинетичния анализ са дадени в Табл. 4. За декомпозиция на три подпроцеса са проведени 10 изследвания, като резултатите се повтарят 7 пъти.

Таблица 4. Резултати от идентификация по директен интегрален метод за разделяне на комплексен процес по експерименталните TG –данни за хитин от раци от Черно море

Подпроцес №	Кинетичен модел	Степенен показател. n	Акт. енергия $E \times 10^{-5} / \text{J min}^{-1}$	Коеф. на Арениус A / min^{-1}	Тегл. коефициент, w
$Sp=1, \sigma = 5.53 \times 10^{-2}; R^2 = 0.9287$					
1	$F_n(\alpha)$	9.067	2.787	8.270×10^{25}	1.000
$Sp=2, \sigma = 1.17 \times 10^{-2}; R^2 = 0.9988$					
1	$F_{3/2}(\alpha)$	1.500	1.676	9.497×10^{13}	0.706
2	$F_n(\alpha)$	2.255	1.448	3.304×10^9	0.294
$Sp=3, \sigma = 1.38 \times 10^{-2}; R^2 = 0.9968$					
1	$F_n(\alpha)$	3.650	0.984	1.833×10^8	0.290
2	$F_n(\alpha)$	2.136	1.616	2.897×10^{10}	0.186
3	$F_n(\alpha)$	1.235	2.085	1.951×10^{17}	0.524
$Sp=4, \sigma = 2.75 \times 10^{-2}; R^2 = 0.9823$					
1	$F_3(\alpha)$	3.031	1.863	4.284×10^{13}	0.181
2	$F_{3/2}(\alpha)$	1.488	2.101	7.446×10^{17}	0.666
3	$F_3(\alpha)$	3.000	1.799	3.101×10^1	0.121
4	$F_2(\alpha)$	2.053	2.053	4.901×10^{17}	0.032



Фигура 3. Зависимости между степента на конверсия и температурата за работните (work) и изчислените (calc) след идентификация с различен брой подпроцеси (sp) за $\beta = 12 / \text{deg min}^{-1}$

Въз основа на тези резултати е изчислена степента на конверсия α при различен брой подпроцеси S и скорости на нагряване β . На Фиг. 3 са дадени сравнителни графики между степента на конверсия α от температурата за експерименталните и изчислени стойности на α при $\beta = 12 \text{ deg min}^{-1}$ и $S_p = 1 \div 4$. Аналогичен ход имат зависимостите и при останалите скорости на нагряване.

От Табл. 4 и Фиг. 3 се вижда, че най-адекватни кинетични модели се получават при декомпозиция с два подпроцеса с кинетични модели $F_{3/2}(\alpha)$ и $F_{2,225}(\alpha)$. При декомпозиция с три подпроцеса точността на идентификация частично се понижава. Декомпозицията с $S_p = 1$ и $S_p = 4$ води до неадекватни резултати.

5. Изводи

1. Разработен е директен интегрален метод за идентификация и параметриране на комплексни процеси на съставните им подпроцеси при термогравиметрична деструкция на твърди тела. Методът е програмно реализиран.
2. Разработен е тестов пример за комплексен процес. Проведените изследвания за декомпозиция показват предимството на предлагания метод.
3. Проведена е директна идентификация и параметриране на хитин от раци от Черно море при термогравиметрична деструкция. Изследванията дават основание предлаганият директен подход да се счита да по-бърз и надежден в сравнение с досега предлаганите методи за декомпозиция, идентификация и параметриране на комплексни процеси.

Литература

- [1] Caballero, J. A., J. A. Conessa, New approach to thermal analysis by considering several first order reactions, *Termochimica Acta*, Vol. 525, 2011, 40–49.
- [2] Nedelchev, N. M., D. T. Zvezdova, I. V. Petrova, K. M. Gjurova, A new approach for investigation of the kinetics of substance decomposition by means of dynamic thermogravimetric data. *Int Sci on-line J "Science & Technologies"*, Vol. 1, 2011, No. 4, 101–110.
- [3] Vlaev, L., N. Nedelchev, K. Gyurova, M. Zagortcheva, A comparative study of non-isothermal kinetics of decompositions of calcium oxalate monohydrate. *J Anal Appl Pyrolysis*, Vol. 81, 2008, 253–262.
- [4] Braun, R. L., A. K. Burnham, Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models, *Energy & Fuels* Vol.1, 1987, 153–161.
- [5] Miura, K., A new and simple method to estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model from three sets of experimental data, *Energy & Fuels*, Vol. 9, 1995, 302–307.
- [6] Zvezdova, D. T., N. M. Nedelchev, Pseudo iso-conversion non-isothermal approaches for study of kinetic of degradation of chitin from Black Sea marine crabs, *International scientific on-line journal "Science & Technologies"*, Vol. II, 2012, No. 4; 15–21.
- [7] Zvezdova, D., Non-isothermal kinetic study of thermal degradation of chitin from shrimp shell from Black Sea, *Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria Bourgas*, Vol. XLI, 2012, No. 1, 31–41.
- [8] Vyazovkin, S., A. K. Burnham, J. M. Criado., L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta*, Vol. 520, 2011, No. 1, 1–19.
- [9] Šesták, J., Berggren G., Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increased temperature. *Thermochim. Acta*, Vol. 3, 1971, 1–12.
- [10] Friedman H. L., A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J. Polym. Lett.*, Vol. 4, 1955, 323.
- [11] Kissinger, H. E., Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, Vol. 29, 1957, 1702.
- [12] Стоянов, С., *Оптимизация на технологичните обекти*, Техника, София, 1983, стр. 88–96.
- [13] Stawski, D., S. Rabiej, L. Herczynska, Z. Draczynski, Thermogravimetric analysis of chitins of different origin, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 93, 2008, No. 2, 489–494.
- [14] Stolarek, P., S. Ledakowicz, Pyrolysis kinetics of chitin by non-isothermal thermogravimetry, *Thermochim. Acta*, Vol. 433, 2005, 200–208.

- [15] Georgieva V., D. Zvezdova, L. Vlaev, Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitin, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 111, 2013, No. 1, 763–771.
- [16] Georgieva, V., D. Zvezdova, L. Vlaev, Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan, *Chemistry Central Journal*, Vol. 6, 2012, 81, 2–10.
- [17] Georgieva V., D. Zvezdov , L. Vlaev, Comparative study of chitin and chitosan, *Oxidation Communications*, Vol. 35, 2012, No. 3, 611–618.
- [18] Arora, S., S. Lal, S., Kuma, M. Kumar, M. Kumar, Comparative degradation kinetic studies of three biopolymers: Chitin, Chitosan and Cellulose, *Scholars Research Library*, Vol. 3, 2011, No. 3, 188–201.
- [19] Wanjun, T., W. Cunxin, C. Donghua, Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 87, 2005, 389–394.