

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ
УРАВНЕНИЯ
И

ПРОЦЕССЫ УПРАВЛЕНИЯ

№ 3, 2024

Электронный журнал,
рег. Эл № ФС77-39410 от 15.04.2010
ISSN 1817-2172

<http://diffjournal.spbu.ru/>
e-mail: jodiff@mail.ru

Компьютерное моделирование динамических и управляемых систем

Кинетическая модель процесса сублимации хлорида аммония

Кузьмин М.И.^{1,2,*}, Кушнирук Д.И.^{1,**}, Романов Н.С.^{2,3,***}, Данилов Е.А.^{3,****}, Бабкина А.Н.^{4,*****}

¹Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

³Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» имени С.Е. Вяткина

⁴Национальный исследовательский университет ИТМО

* mimikatz@mail.ru

** DIKushniruk@rosatom.ru

*** NSRomanov@rosatom.ru

**** EgADanilov@rosatom.ru

***** babkina.anastasya@bk.ru

Аннотация. В статье рассмотрен процесс сублимации кристаллов химически чистого хлорида аммония. Проведено инструментальное исследование процесса посредством синхронного термического анализа (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия) в неизотермических условиях при трех скоростях нагрева (3, 5, 10 °С/мин). Полученные данные обработаны с применением изоконверсионного метода Фридмана. Предполагая, что процесс сублимации протекает через три последовательные стадии, которые могут быть описаны моделями реакции n -го порядка, была построена кинетическая модель, описывающая изменение массы образца. С помощью статистических методов и методов нелинейной регрессии определены кинетические триплеты каждой индивидуальной стадии. Продемонстрировано применение полученной кинетической модели для прогнозирования течения процесса при произвольном температурном режиме. Результаты работы могут быть использованы как в самостоятельном виде, так и при построении комплексных моделей химических процессов, в которых требуется учитывать протекание конкурирующего процесса сублимации хлорида аммония.

Ключевые слова: хлорид аммония, кинетическая модель, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, сублимация.

1. Введение

Хлорид аммония является широко известным крупнотоннажным продуктом химической промышленности. Помимо применения главным образом в качестве удобрения, а также для различных технических целей, хлорид аммония может выступать в роли хлорирующего агента во многих химических процессах [1-8]. При комнатной температуре хлорид аммония представляет собой бесцветное вещество с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой по типу CsCl с размером ячейки 3.866 Å [9]. При нагревании до температуры в 184 °C хлорид аммония претерпевает полиморфное превращение, в ходе которого кристаллическая решетка перестраивается в простую кубическую сингонию типа NaCl [10, 11]. Теплота фазового перехода составляет 4.435 кДж/моль [12]. При температуре 338 °C происходит активная сублимация, сопряженная с термической деструкцией молекул хлорида аммония [13]. Наблюдение кипящей жидкой фазы возможно только в условиях повышенного давления 34.5 атм. и температуре 520 °C [14].

Активное изучение кинетики сублимации хлорида аммония проводилось в середине XX века [15-17] путем нагревания при различных постоянных температурах в условиях вакуума. Вероятный механизм процесса был предложен Кнаке и соавторами [18]:



В соответствии с ним сублимация хлорида аммония протекает через три последовательные стадии, включающие образование промежуточного адсорбированного комплекса и его последующую деструкцию с десорбцией отдельных молекул аммиака и хлороводорода в газовую фазу. Экспериментально измеренная энтальпия данного процесса составила 13.5 ± 2 ккал/моль [15-17], что значительно меньше теоретически предсказанного значения 42.2 ккал/моль [19]. Шульцом и Деккером [16], исходя из предположения, что лимитирующей стадией является десорбция индивидуальных молекул, а также основываясь на модифицированном бимолекулярном поверхностном механизме реакции Лэнгмюра-Хиншельвуда, было предложено выражение, описывающее скорость этого процесса:

$$V \approx 350e^{-\frac{47300}{RT}}, \quad (2)$$

где V – линейная скорость десорбции, см/с; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль·К); T – температура, К.

В 2007 году Жу и соавторами [20] были опубликованы результаты квантово-химических расчетов, основанных на теории функционала плотности, целью которых являлось установление точного механизма сублимации хлорида аммония. В соответствии с ними сублимация хлорида аммония протекает по следующей схеме:



Процесс включает в себя три последовательные стадии: поверхностную релаксацию, десорбцию в газовую фазу и последующую термическую деструкцию. Лимитирующей стадией является десорбция в газовую фазу. Выражение, описывающее скорость данного процесса, может быть записано как:

$$V_{\text{десорб.}} \approx 25e^{-\frac{51000}{RT}}, \quad (4)$$

где $V_{\text{десорб.}}$ – линейная скорость десорбции, см/с; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Скорость стадии термической деструкции молекул хлорида аммония на отдельные молекулы аммиака и хлороводорода может быть выражена как:

$$V_{\text{дестр.}} \approx 6.92 \times 10^{13} e^{-\frac{30630}{RT}}, \quad (5)$$

где $V_{\text{дестр.}}$ – скорость термической деструкции, с⁻¹; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

По результатам краткого анализа литературы можно сказать, что все представленные в проведенном анализе литературных источников модели справедливы для условий вакуума и отражают линейную скорость изменения поверхности образца. Какие-либо полноценные кинетические модели рассматриваемого процесса, описывавшие бы изменение массы образца в произвольном температурном режиме, отсутствуют. Это в свою очередь обосновывает научную новизну текущего исследования.

Важность рассматриваемой проблемы объясняется широкой распространенностью процессов твердофазного хлорирования (например, в области получения редкоземельных металлов особой чистоты), ввиду чего возникает потребность в понимании и учете индивидуального характера поведения рассматриваемого соединения в контексте протекающей конкурирующей реакции галогенирования, что является основополагающим аспектом при создании комплексных имитационных моделей процесса для решения задач оптимального управления и предсказания течения химической реакции.

Целью настоящей работы является демонстрация основных подходов к решению проблемы и построение кинетической модели процесса сублимации хлорида аммония, позволяющей описывать его протекание при произвольном температурном режиме, путем обработки данных инструментального анализа с помощью различных математических методов.

2. Методика обработки данных анализа

Изоконверсионный кинетический и инструментальный анализы проводились в соответствии с рекомендациями Международной конфедерации термического анализа и калориметрии (ICTAC) [21-23].

Кинетика реакции сублимации может быть исследована с помощью современных методов термического анализа путем отслеживания изменения свойств образца при различных скоростях нагрева или же при различных температурах изотермической выдержки. В обоих случаях скорость одностадийной реакции может быть записана, используя аррениусовскую зависимость, в общей форме:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = Af(\alpha) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (6)$$

где α – конверсия; β – скорость линейного нагрева, К/с; t – время, с; T – температура, К; A – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная; $f(\alpha)$ – некоторая модель реакции.

Совокупность предэкспоненциального множителя A , модели $f(\alpha)$ и энергии активации E_a представляет собой кинетический триплет, описывающий одностадийную реакцию или отдельную стадию многостадийного процесса.

Конверсия или степень превращения α может быть выражена из результатов термogrавиметрического анализа в неизотермических условиях как:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_\infty}, \quad (7)$$

где m_0 – начальная масса образца, мг; m_T – масса образца при температуре T , мг; m_∞ – конечная масса образца, мг.

Выражение (6) может быть представлено в интегральной форме следующим образом:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) = \frac{A}{\beta} I(E_{a\alpha}, T_\alpha), \quad (8)$$

где $x = \frac{E_a}{RT}$.

Температурный интеграл в выражении (8) не имеет аналитического решения, поэтому для его нахождения обычно применяют численные приближения различной точности [24–26].

Изоконверсионные и безмодельные методы анализа позволяют рассчитать энергию активации для любого значения конверсии α не делая каких-либо предположений о механизме рассматриваемой реакции. Все они основываются на допущениях, что, во-первых, реакция может быть описана единственным выражением (6) и, во-вторых, скорость реакции при постоянном значении конверсии является только функцией температуры [21, 27]. Часто данные методы подразделяют на две группы: дифференциальные и интегральные. Наиболее распространенными являются дифференциальный метод Фридмана [27], расширенный изоконверсионный метод Вязовкина [28, 29], а также метод среднего линейного интеграла Ортеги [30]. В настоящей работе использовался метод Фридмана, выражение для которого может быть записано как:

$$\ln \left(\beta_i \frac{d\alpha}{dT_{\alpha,i}} \right) = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_{a\alpha}}{RT_{\alpha,i}}. \quad (9)$$

Построение зависимости $\ln \left(\beta_i \frac{d\alpha}{dT_{\alpha,i}} \right)$ от $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$ при различных скоростях нагрева позволяет по тангенсу угла наклона получаемой прямой найти энергию активации E_a при соответствующем значении конверсии α . В случае многостадийного процесса рассчитанная зависимость $E_a(\alpha)$ будет иметь ярко выраженный характер. Для одностадийных же процессов характерна малая дисперсия значений E_a на всем рассматриваемом диапазоне конверсий [31]. Основным недостатком дифференциального метода Фридмана является высокая чувствительность к зашумленности экспериментальных данных, вследствие чего рекомендуется предварительно их фильтровать, например, фильтром Савицкого-Голея [32, 33], избегая искажения конфигурации исходного сигнала.

Значительное число химических реакций протекают через две и более стадии, что сильно усложняет процесс их изучения, особенно в отсутствии априорных данных о внутреннем механизме процесса. Несмотря на это, выделение и последующий анализ отдельных стадий химической реакции возможны путем деконволюции дифференциальной формы исходного сигнала. Данная процедура может быть выполнена разными путями.

Первый вариант данного подхода, называемый математической деконволюцией [34], позволяет, используя ряд ассиметричных математических функций [35–38], получить пики,

характеризующие вклад отдельных стадий в общую скорость изменения конверсии. Для некоторой реакции при скорости линейного нагрева β можно записать:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = \sum_{i=1}^N F_i(T), \quad (10)$$

где N – предполагаемое число стадий; $F_i(T)$ – некоторая ассиметричная математическая функция; T – температура, К.

Будучи успешно примененным к реальным процессам [39, 40], данный метод в то же время обладает несколькими особенностями. Используемый алгоритм оптимизации внутренних параметров математических функций может находить решения, являющиеся эквивалентными с точки зрения критерия оптимизации, но приводящие впоследствии к различным наборам кинетических триплетов, выделить из которых конкретный один не представляется возможным без какой-либо дополнительной информации. К аналогичной проблеме может также приводить варьирование вида единичной математической функции в их общей совокупности.

В настоящей работе ввиду вышеобозначенных аспектов применялся второй вариант – кинетическая деконволюция [34]. Данный подход позволяет, исходя из предположения о механизме каждой стадии и общей схеме химической реакции, определить кинетические триплеты всех стадий, а также их вклады в общую скорость процесса. Аналогично выражению (10) можно выразить:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = \sum_{i=1}^N c_i A_i e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}} f_i(\alpha), \quad (11)$$

где N – предполагаемое число стадий; A_i – предэкспоненциальный множитель i -ой стадии, c^{-1} ; E_{a_i} – энергия активации i -ой стадии, Дж/моль; $f_i(\alpha)$ – модель реакции i -ой стадии; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; c_i – вклад i -ой стадии в общую скорость изменения конверсии.

Причем:

$$\sum_{i=1}^N c_i = 1. \quad (12)$$

$$\sum_{i=1}^N c_i \alpha_i = \alpha. \quad (13)$$

В качестве $f(\alpha)$ выбирается выражение, описывающее соответствующий класс моделей в обобщенной форме [41].

Поиск внутренних параметров выражения (11) осуществлялся с помощью нелинейной регрессии, используя алгоритм Левенберга – Марквардта [42-44]. Минимизировалась сумма взвешенных квадратов отклонений LSQ расчетных данных от экспериментальных [45]:

$$LSQ = \sum_{j=1}^M \sum_{k=End_j}^{Begin_j} w_{j,k} \left[\beta_j \left(\frac{dm}{dT}_{exp,j,k} - \frac{dm}{dT}_{cal,j,k} \right) \right]^2, \quad (14)$$

где M – число измерений; $Begin$ – индекс начальной точки конверсии; End – индекс конечной точки конверсии; $w_{j,k}$ – вес в j, k -ой точке; β_j – скорость линейного нагрева, К/с; $\frac{dm}{dT}_{exp,j,k}$ – экспериментальное значение в j, k -ой точке; $\frac{d\alpha}{dT}_{cal,j,k}$ – рассчитанное значение в j, k -ой точке.

Вес в j, k -ой точке рассчитывался по формуле:

$$w_{j,k} = \frac{\sum_{j=1}^M (End_j - Begin_j)}{M(End_j - Begin_j)} \cdot \frac{1}{S^2 \left(\frac{dm}{dT}_{exp,j,k} \right) + S^2 \left(\frac{dm}{dT}_{cal,j,k} \right)}, \quad (15)$$

где $S^2 \left(\frac{dm}{dT}_{exp,j,k} \right)$ – экспериментальная ошибка значения в j, k -ой точке; $S^2 \left(\frac{dm}{dT}_{cal,j,k} \right)$ – ошибка в расчетной j, k -ой точке.

Массив значений $\frac{dm}{dT}_{cal}$ рассчитывался путем решения системы дифференциальных уравнений вида (6) методом Дорманда-Принса [46].

Качество подбора параметров модели оценивалось исходя из коэффициента корреляции R^2 и критерия Фишера.

3. Материалы и инструменты

В исследовании применялся химически чистый (99.5%, Россия) по ГОСТ 3773-72 хлорид аммония. Дополнительная очистка проводилась путем возгонки и отбора пробы свежесажженного образца.

Синхронный термический анализ (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия) образцов проводился с использованием прибора NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Условия проведения анализа: масса образца – ~20 мг; тигль – Mettler Toledo AloX 70 мкл. с закрытой крышкой; газовая среда – азот; объемный расход продувочного и защитного газа – 100 и 20 мл/мин соответственно; анализируемый интервал температур – 30-500 °С; используемые скорости линейного нагрева – 3, 5, 10 °С/мин.

4. Обсуждение результатов

Исходя из формы термогравиметрических кривых (см. рис. 1) можно сказать, что сублимация хлорида аммония протекает как минимум через две стадии. Перегиб в области 330-360 °С характерен для начала процесса активной термической деструкции молекулы.

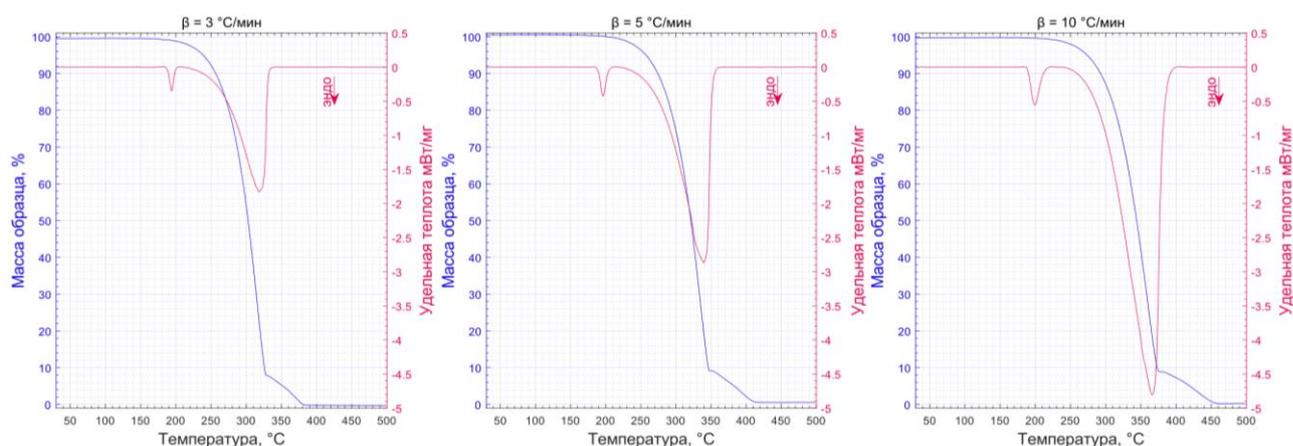


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа при трех скоростях линейного нагрева: 3, 5, 10 °С/мин

Кривые изменения удельной теплоты в системе обнаруживают 2 пика (базовая линия скорректирована для учета изменения теплоемкости образца с нагревом). Первый пик в области 190–200 °С характерен для полиморфного превращения. Второй широкий ассиметричный пик отражает поглощение тепла образцом в ходе процесса сублимации. Численное описание пиков приведено в таблице 1.

Таб 1. Численное описание пиков кривой дифференциальной сканирующей калориметрии для трех скоростей линейного нагрева: 3, 5, 10 °С/мин

№ Пика	Скорость, °С/мин	T _{нач.} , °С	T _{цен.} , °С	T _{кон.} , °С	ΔH, кДж/г
1	3	186.0	194.5	201.2	0.713
	5	186.9	196.4	208.8	1.014
	10	187.8	199.3	217.4	1.366
2	3	212.6	318.6	336.8	198.706
	5	224.1	339.7	360.7	225.914
	10	246.1	366.4	397.0	238.401

Вид результирующих конверсионных кривых по форме аналогичен кривым термогравиметрии (см. рис. 2).

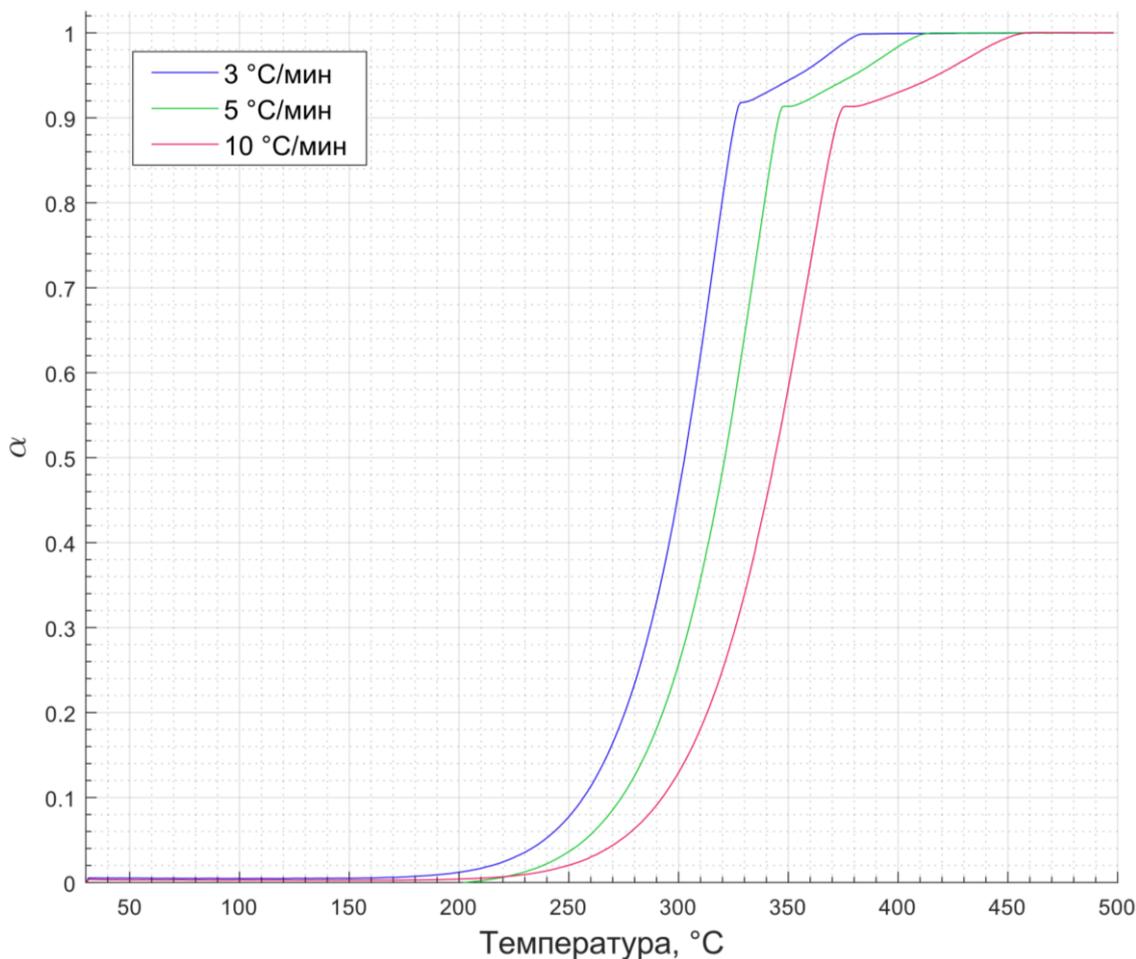


Рис 2. Кривые конверсии при трех скоростях линейного нагрева: 3, 5, 10 °C/мин

Результаты расчета энергии активации процесса по дифференциальному методу Фридмана представлены на рисунках 3–5. Прямые в координатах $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)$ от $\frac{1}{T}$ рассчитывались в диапазоне конверсий 0.005–0.995 с шагом 0.005. Одинаковый угол наклона прямых в областях обратных температур 1.4–1.6 и 1.6–2 на рисунке 3 свидетельствует о том, что отдельные стадии процесса сублимации протекают с нормальной скоростью и не являются ускоряющимися либо замедляющимися. Характер изменения энергии активации на рисунке 4 позволяет предположить, что процесс включает в себя три стадии с ориентировочными энергиями активации 80, 70 и 50 кДж/моль соответственно.

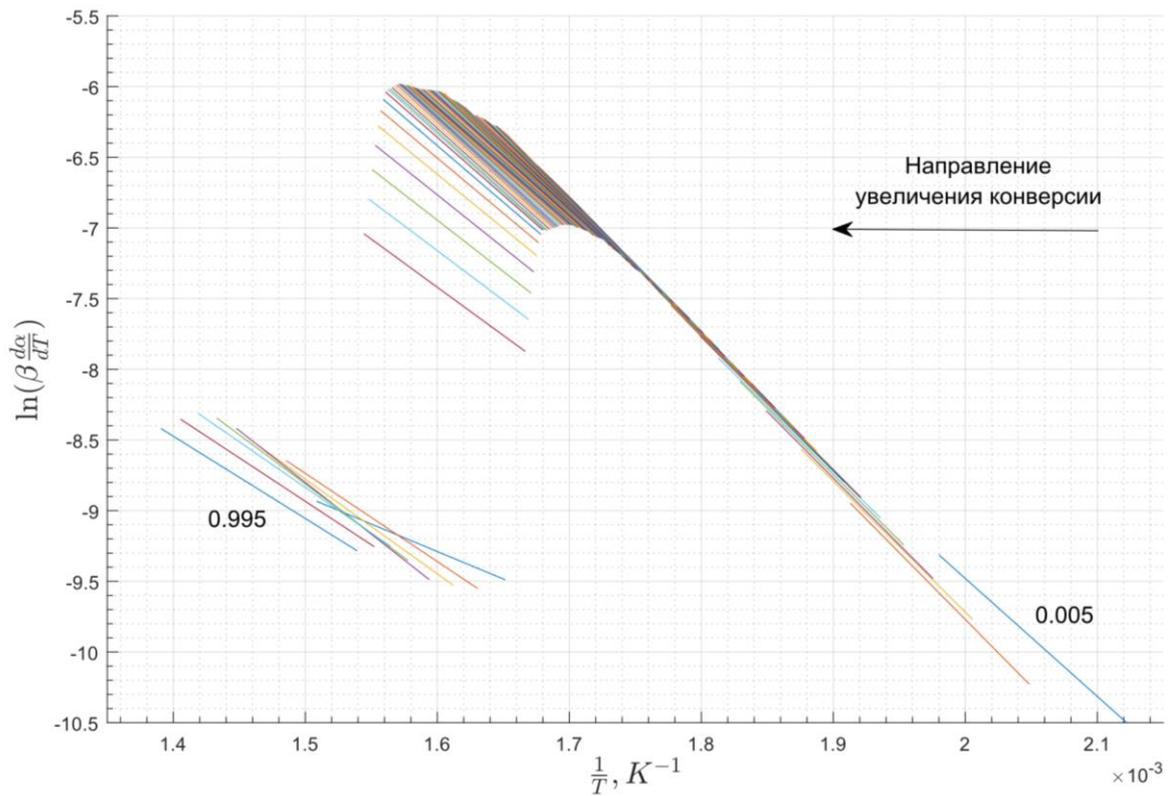


Рис 3. Совокупность прямых в координатах $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})$ от $\frac{1}{T}$ для различных значений конверсии

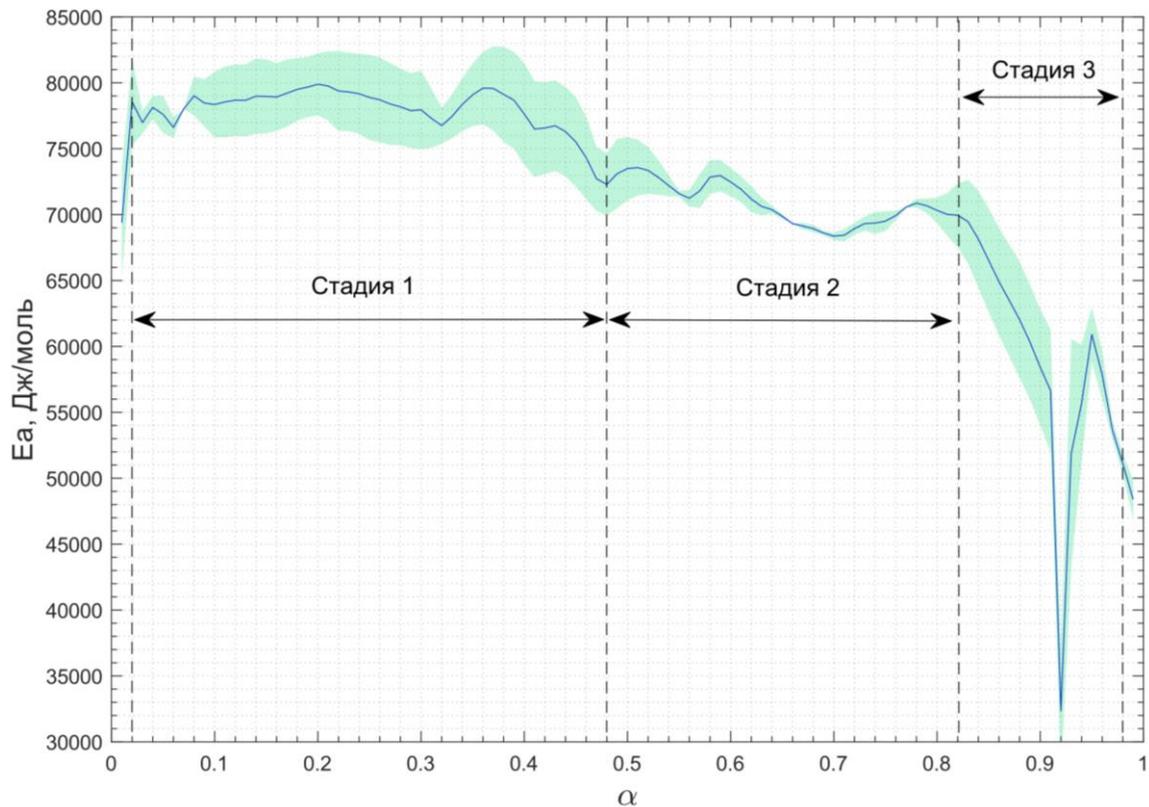


Рис 4. Изменение энергии активации в ходе процесса сублимации. Доверительный интервал показан зеленым цветом

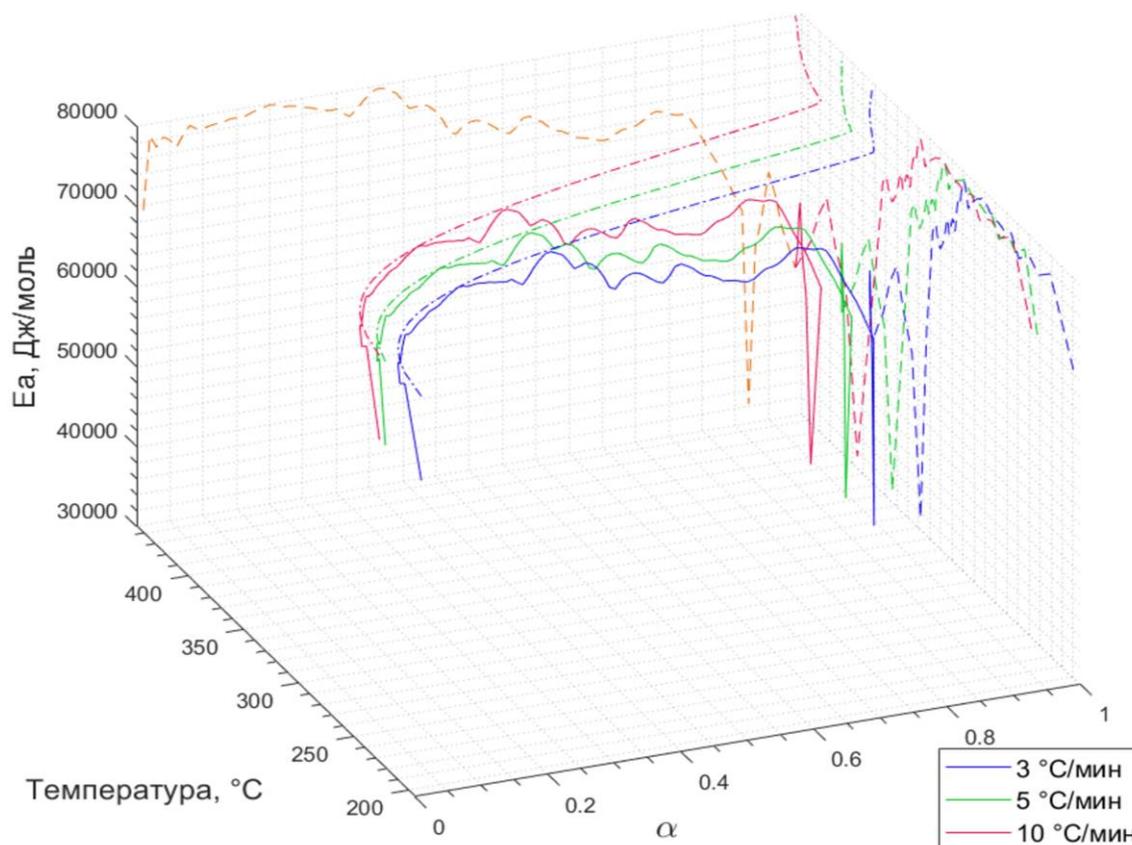


Рис 5. Зависимость изменения энергии активации в ходе процесса сублимации в пространстве параметров T и α с проекциями на различные плоскости

Основываясь на данных квантово-химических расчетов [20] и характере зависимости энергии активации (см. рис. 4–5), рационально предположить, что кинетическая модель процесса сублимации должна строиться на основе последовательной схемы реакции, включающей в себя протекание трех стадий с нормальной скоростью. Аналогично схеме (3) можно записать:



где τ_1, τ_2, τ_3 – кинетические триплеты, описывающие протекание соответствующей стадии.

Следует в то же время отметить, что схемы (16) и (3), несмотря на схожую запись, строятся на описании различных явлений. Стадии 1 и 3 схемы (3) описывают поверхностную релаксацию и термическую деструкцию в газовой фазе. Схема (16) описывает последовательную смену скорости сублимации с ростом температуры. Так как используется последовательная схема, то применение понятия конверсии к описанию изменения количества вещества на индивидуальных стадиях некорректно. Выражение (11) может быть преобразовано с учетом этого аспекта применительно к схеме (16) следующим образом:

$$\frac{dm_A}{dT} = -\frac{A_1}{\beta} e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} f_1(m_A, m_B), \quad (17)$$

$$\frac{dm_B}{dT} = \frac{A_1}{\beta} e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} f_1(m_A, m_B) - \frac{A_2}{\beta} e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} f_2(m_B, m_C), \quad (18)$$

$$\frac{dm_C}{dT} = \frac{A_2}{\beta} e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} f_2(m_B, m_C) - \frac{A_3}{\beta} e^{-\frac{E_{a3}}{RT}} f_3(m_C, m_D), \quad (19)$$

$$m_D = 1 - m_A - m_B - m_C, \quad (20)$$

где m_A, m_B, m_C, m_D – массовые доли соответствующих псевдокомпонентов; $f_1(m_A, m_B), f_2(m_B, m_C), f_3(m_C, m_D)$ – модели реакций, описывающее превращение исходного соединения в продукт; A_1, A_2, A_3 – предэкспоненциальные множители, c^{-1} ; E_{a1}, E_{a2}, E_{a3} – энергии активации, Дж/моль; β – скорость линейного нагрева, К/с; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная.

Система уравнений (17) – (20) описывает изменение массовой доли псевдокомпонентов А – D на индивидуальных стадиях. Наиболее часто для процессов термического разложения, испарения или сублимации в качестве модели f используют модель n -го порядка. Применительно к понятию массовой доли можно записать:

$$f(m_{educt}, m_{product}) = m_{educt}^n, \quad (21)$$

где m_{educt} – массовая доля исходного соединения; $m_{product}$ – массовая доля продукта (в данной модели не используется, но применяется в моделях других классов); n – порядок реакции.

Изменение массовой доли образца может быть выражено для схемы (16) как:

$$\Delta m = \Delta m_0 - \delta m [c_1(1 - m_A) + c_2(m_C + m_D) + (1 - c_1 - c_2)m_D], \quad (22)$$

где m_A, m_C, m_D – массовые доли соответствующих псевдокомпонентов; Δm – остаточная массовая доля образца относительно начальной, %; Δm_0 – начальная массовая доля образца (обычно принимаемая за 100 %), %; δm – изменение массовой доли образца, %; c_1, c_2 – вклады соответствующих стадий в общее изменение массовой доли.

Скорость изменения массовой доли Δm , может быть рассчитана дифференцированием выражения (22) по температуре.

Используя ранее описанную методику оптимизации, были определены внутренние параметры модели (17) – (20) (см. табл. 2).

Таб. 2. Значения внутренних параметров кинетической модели (17) – (20), найденных используя алгоритм Левенберга – Марквардта

Стадия	Параметр	Значение	Вклад стадии
A → B	$\log A_1$	4.87	0.17
	E_{a1}	84.61	
	n_1	0.40	
B → C	$\log A_2$	3.62	0.70
	E_{a2}	72.78	
	n_2	0.17	
C → D	$\log A_3$	0.94	0.13
	E_{a3}	48.99	
	n_3	0.14	

Коэффициент корреляции R^2 для модели с найденными параметрами составил 0.9999368. Расчетное значение критерия Фишера $F_{\text{расч.}}$ составляет 1249 при критическом значении $F_{\text{крит.}}$ для уровня значимости $\alpha = 0.05$ равном 1.10, что говорит о высокой значимости построенной модели.

Рассчитанные на основе модели теоретические значения в сравнении с экспериментальными данными показаны на рисунке 6.

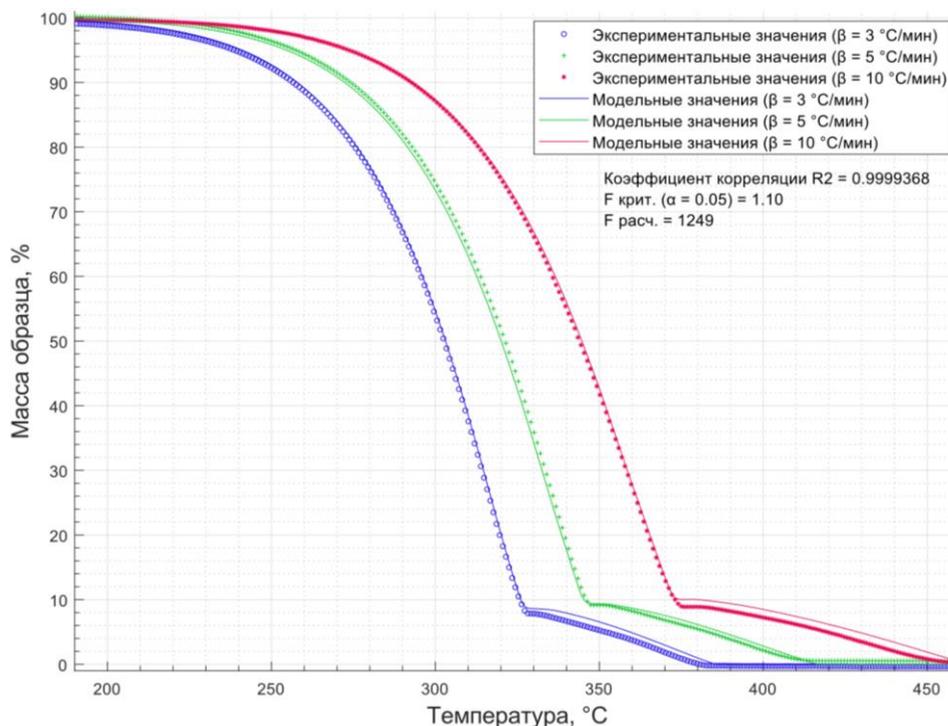


Рис. 6. Сравнение модельных и экспериментальных значений для трех скоростей линейного нагрева: 3, 5, 10 °C/мин

Совокупное решение системы (17) – (20) методом Дорманда-Принса для скорости линейного нагрева 3 °C/мин представлено на рисунке 7.

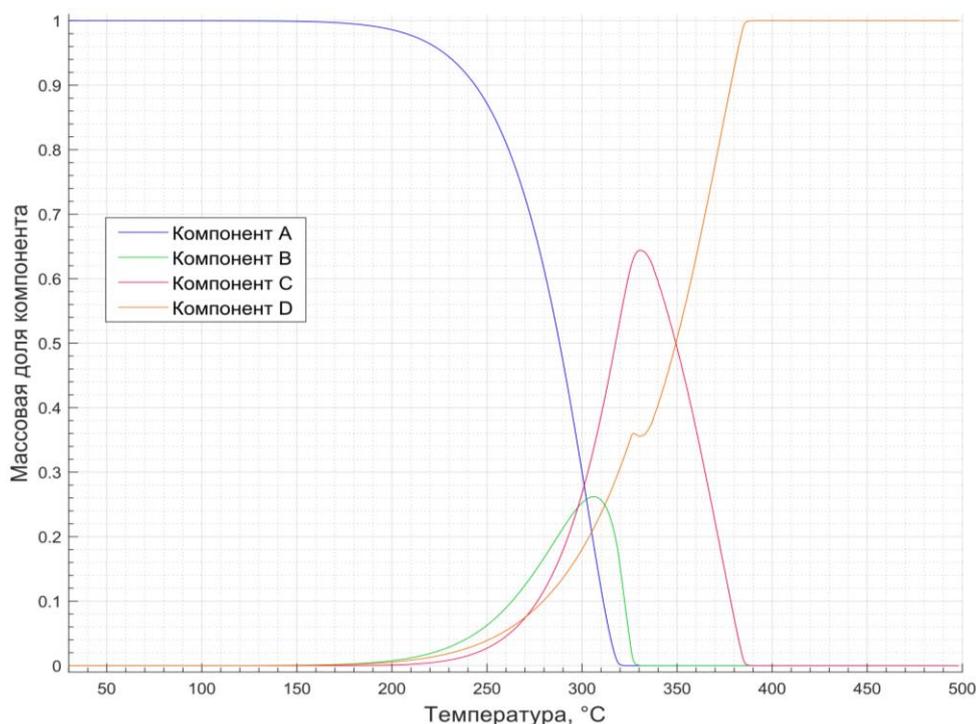


Рис. 7. Совокупное решение системы (17) – (20) для скорости линейного нагрева 3 °C/мин

При решении системы (17) – (20) в качестве начальных условий принимались следующие значения: $m_{A_0} = 0.99995$, $m_{B_0} = 0.00003$, $m_{C_0} = 0.00001$. В процессе решения дополнительно проверялось, что рассчитываемые массовые доли псевдокомпонентов m_A , m_B , m_C , m_D положительны либо равны 0.

Вклад индивидуальных стадий в общую скорость изменения массовой доли образца для скорости линейного нагрева $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ показан на рисунке 8.

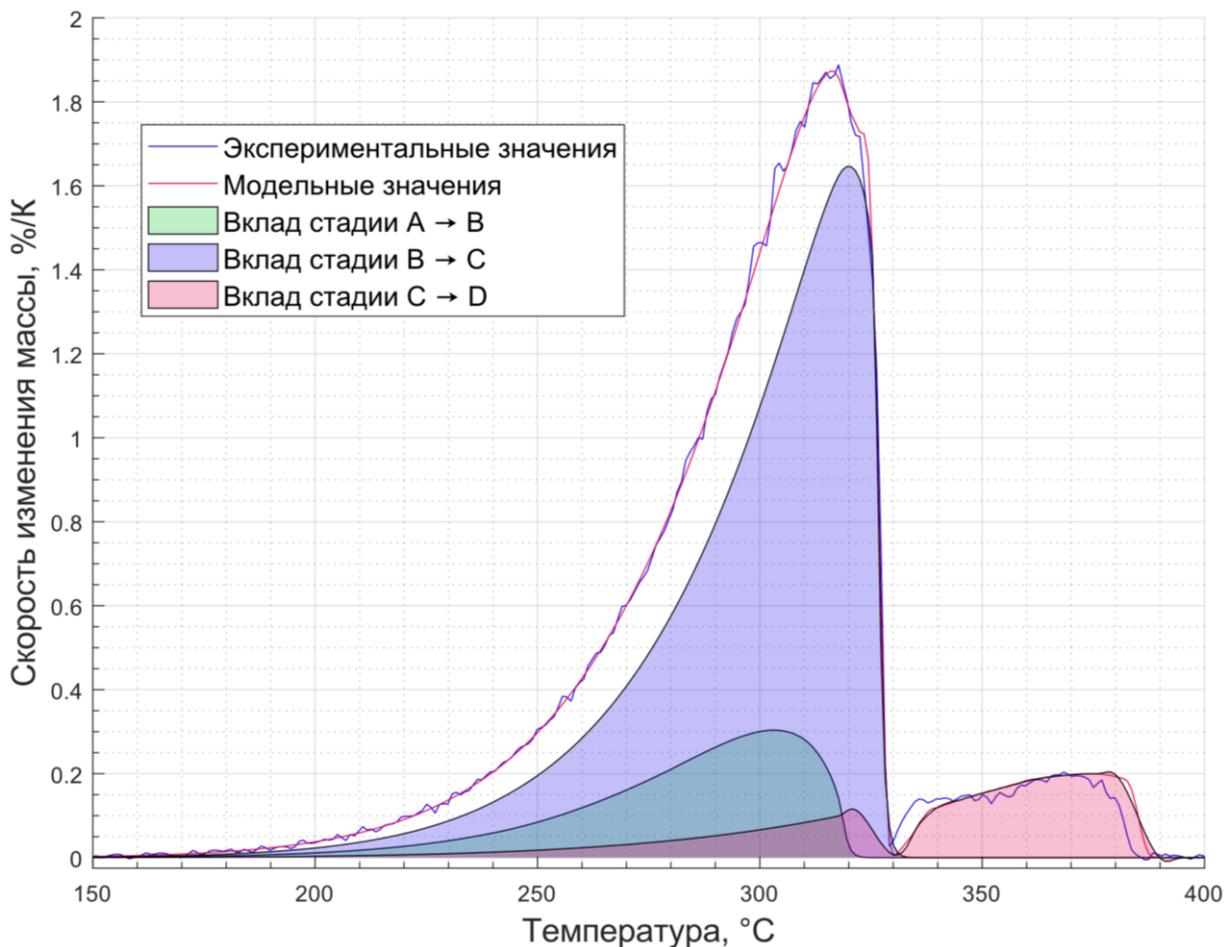


Рис. 8. Вклад индивидуальных стадий в общую скорость изменения массовой доли образца при линейной скорости нагрева $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Исходя из формы и конфигурации полученных пиков, можно сказать, что подход математической деконволюции не применим к процессам, в которых так или иначе задействованы последовательные стадии. В то же время кинетическая деконволюция позволяет при правильном выборе схемы рассматриваемого процесса, числа стадий, начальных условий успешно построить кинетическую модель и определить её внутренние параметры.

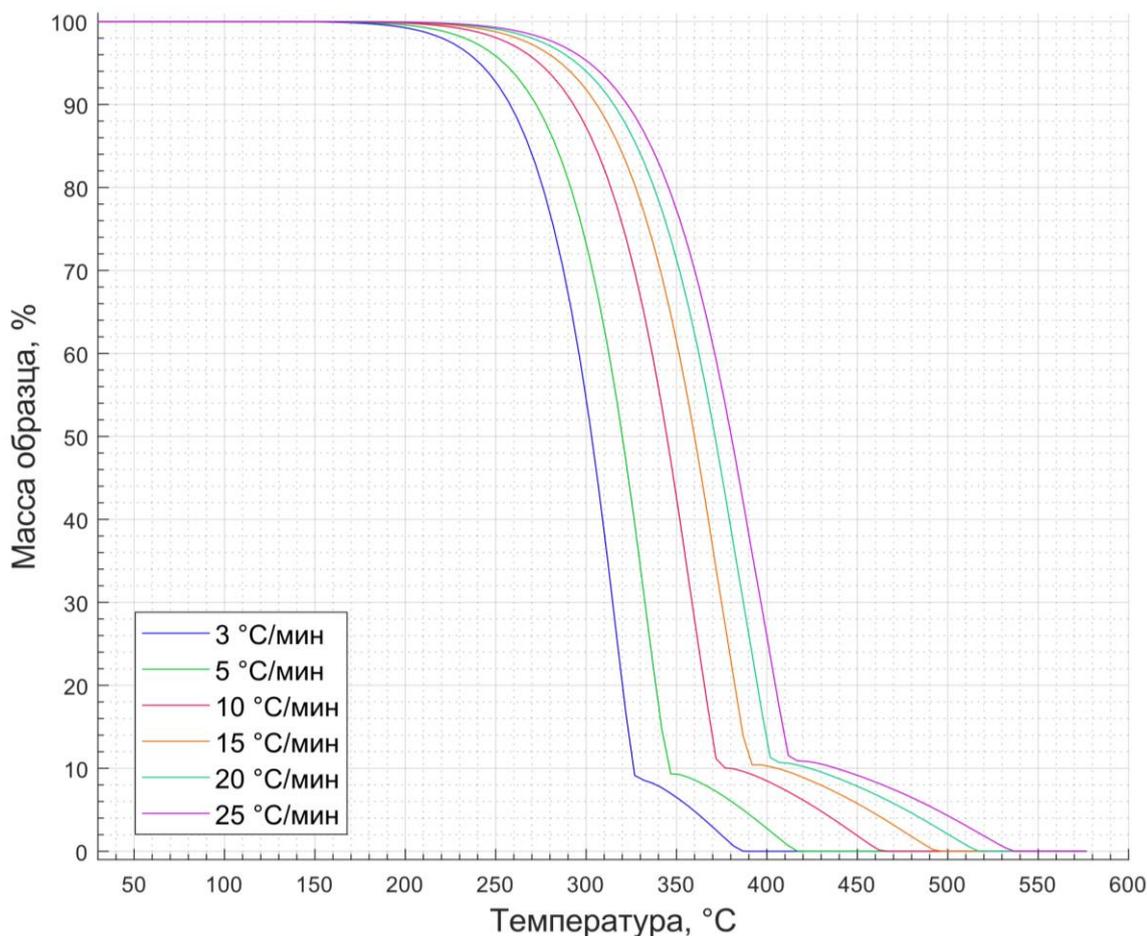


Рис. 9. Результаты моделирования изменения массы образца хлорида аммония при 6 скоростях линейного нагрева

Построенная путем анализа данных, полученных в неизотермических условиях, кинетическая модель сублимации хлорида аммония позволяет моделировать процесс при произвольной температурной программе нагрева, а также в условиях изотермической выдержки. В качестве примера на рисунке 9 для сравнения приведен подобный расчет для 6 скоростей линейного нагрева.

5. Заключение

В результате настоящей работы был изучен процесс сублимации кристаллов химически чистого хлорида аммония с применением как математических методов, так и методов термического анализа. Предполагая, что процесс сублимации протекает через три последовательные стадии, которые могут быть описаны моделями реакции n -го порядка, была построена кинетическая модель, описывающая изменение массы образца. С помощью статистических методов и методов нелинейной регрессии определены кинетические триплеты каждой индивидуальной стадии. Продемонстрировано применение полученной кинетической модели для прогнозирования течения процесса при произвольном температурном режиме. Основные подходы к решению поставленной проблемы могут быть использованы при построении аналогичных кинетических моделей для иных химических веществ и систем. Результаты работы могут быть использованы как в самостоятельном виде, так и при построении комплексных моделей химических процессов, в которых требуется учитывать протекание конкурирующего процесса сублимации хлорида аммония.

6. Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта ЕОП-МТ-454 (договор от 14.12.2021 № 774/409-Д). Правообладателем результатов интеллектуальной деятельности является частное учреждение «Наука и инновации».

7. Литература

- [1] Grineva O., Dyachenko A., Kraidenko R. Chlorination of copper-containing raw material by ammonium chloride // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86. – P. 339-342.
- [2] Hölsä J., Niinistö L. Thermoanalytical study on the reactions of selected rare earth oxides with ammonium halides // Thermochemica Acta. – 1980. – Vol. 37, Issue 2. – P. 155-160.
- [3] Kim Y., Planinsek F., Beaudry B., Gschneidner K. Preparation and Purification of GdCl₃ // The Rare Earths in Modern Science and Technology: Volume 2. – 1980. – P. 53-58.
- [4] Meyer G., Ax P. An analysis of the ammonium chloride route to anhydrous rare-earth metal chlorides // Materials Research Bulletin. – 1982. – Vol. 17, Issue 11. – P. 1447-1455.
- [5] Meyer G., Garcia E., Corbett J. D. The ammonium chloride route to anhydrous rare earth chlorides—The example of YCl₃ // Inorganic Syntheses. – 1989. – Vol. 25. – P. 146-150.
- [6] Shibata H., Hayashi H., Minato K. Preparation of gadolinium chloride without using corrosive gases // Japan Atomic Energy Agency. – 2007. – Vol. 38, Issue 47. – P. 24.
- [7] Xing Z., Cheng G., Yang H., Xue X., Jiang P. Mechanism and application of the ore with chlorination treatment: A review // Minerals Engineering. – 2020. – Vol. 154. – P. 106404.
- [8] Xiong X., Li G., Pang Z., Chen S., Zou X., Xu Q., Cheng H., Li S., Zhu K., Lu X. Experimental and computational approaches to study the chlorination mechanism of pentlandite with ammonium chloride // RSC advances. – 2022. – Vol. 12, Issue 30. – P. 19232-19239.
- [9] Levy H. A., Peterson S. Neutron diffraction study of the crystal structure of ammonium chloride // Physical Review. – 1952. – Vol. 86, Issue 5. – P. 766.
- [10] Costich P. S., Maass Jr G. J., Smith N. O. Transitions in Ammonium Chloride-Ammonium Bromide Solid Solutions // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1963. – Vol. 8, Issue 1. – P. 26-27.
- [11] Kennedy S., Patterson J., Chaplin R., Mackay A. The transformation of CsCl type \rightleftharpoons NaCl type. Part II: Orientation relations in phase transformations CsCl type \rightarrow NaCl type in ammonium halides // Journal of Solid State Chemistry. – 1974. – Vol. 10, Issue 1. – P. 102-107.
- [12] Попов М., Гальченко Г. Определение истинной теплоемкости порошкообразных тел при высоких температурах // Журнал общей химии. – 1951. – Т. 21, № 12. – С. 2220-2235.
- [13] Haynes W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. / Los Angeles: CRC press, 2014. 2670 p.
- [14] Rassow H. Einfache Methode zur Bestimmungen von Schmelzpunkten und kritischen Temperaturen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1920. – Vol. 114, Issue 1. – P. 117-150.
- [15] Chaiken R., Sibbett D., Sutherland J., Van de Mark D., Wheeler A. Rate of sublimation of ammonium halides // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – Vol. 37, Issue 10. – P. 2311-2318.
- [16] Schultz R. D., Dekker A. O. The effect of physical adsorption on the absolute decomposition rates of crystalline ammonium chloride and cupric sulfate trihydrate // The Journal of Physical Chemistry. – 1956. – Vol. 60, Issue 8. – P. 1095-1100.
- [17] Spingler H. Kinetics of Vaporization of NH₄Cl // Z. Physik. Chem. B. – 1942. – Vol. 52. – P. 90-116.

- [18] Knacke O., Stranski I., Wolff G. Zur Theorie der Verdampfungsgeschwindigkeit // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 1951. – Vol. 198, Issue 1. – P. 157-185.
- [19] Stephenson C. The dissociation of ammonium chloride // *The Journal of Chemical Physics.* – 1944. – Vol. 12, Issue 7. – P. 318-319.
- [20] Zhu R., Wang J.-H., Lin M.-C. Sublimation of ammonium salts: A mechanism revealed by a first-principles study of the NH_4Cl system // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2007. – Vol. 111, Issue 37. – P. 13831-13838.
- [21] Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochimica acta.* – 2011. – Vol. 520, Issue 1-2. – P. 1-19.
- [22] Vyazovkin S., Burnham A. K., Favergeon L., Koga N., Moukhina E., Pérez-Maqueda L. A., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics // *Thermochimica acta.* – 2020. – Vol. 689. – P. 178597.
- [23] Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Suñol J. J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // *Thermochimica acta.* – 2014. – Vol. 590. – P. 1-23.
- [24] Deng C., Cai J., Liu R. Kinetic analysis of solid-state reactions: evaluation of approximations to temperature integral and their applications // *Solid state sciences.* – 2009. – Vol. 11, Issue 8. – P. 1375-1379.
- [25] Flynn J. H. The ‘temperature integral’—its use and abuse // *Thermochimica Acta.* – 1997. – Vol. 300, Issue 1-2. – P. 83-92.
- [26] Orfao J. J. Review and evaluation of the approximations to the temperature integral // *AIChE Journal.* – 2007. – Vol. 53, Issue 11. – P. 2905-2915.
- [27] Friedman H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic // *Journal of polymer science part C: polymer symposia.* – 1964. – Vol. 6 – P. 183-195.
- [28] Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy // *Journal of Computational Chemistry.* – 2001. – Vol. 22, Issue 2. – P. 178-183.
- [29] Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature // *Journal of computational chemistry.* – 1997. – Vol. 18, Issue 3. – P. 393-402.
- [30] Ortega A. A simple and precise linear integral method for isoconversional data // *Thermochimica Acta.* – 2008. – Vol. 474, Issue 1-2. – P. 81-86.
- [31] Vyazovkin S. *Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes.* / Switzerland: Springer, 2015. 239 p.
- [32] Savitzky A. A historic collaboration // *Analytical Chemistry.* – 1989. – Vol. 61, Issue 15. – P. 921A-923A.
- [33] Savitzky A., Golay M. J. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures // *Analytical chemistry.* – 1964. – Vol. 36, Issue 8. – P. 1627-1639.
- [34] Koga N., Goshi Y., Yamada S., Pérez-Maqueda L. A. Kinetic approach to partially overlapped thermal decomposition processes: co-precipitated zinc carbonates // *Journal of thermal analysis and calorimetry.* – 2013. – Vol. 111. – P. 1463-1474.
- [35] Di Marco V. B., Bombi G. G. Mathematical functions for the representation of chromatographic peaks // *Journal of Chromatography A.* – 2001. – Vol. 931, Issue 1-2. – P. 1-30.
- [36] Fraser R. D., Suzuki E. Resolution of overlapping bands. Functions for simulating band shapes // *Analytical chemistry.* – 1969. – Vol. 41, Issue 1. – P. 37-39.
- [37] Fraser R. D., Suzuki E. Resolution of overlapping absorption bands by least squares procedures // *Analytical Chemistry.* – 1966. – Vol. 38, Issue 12. – P. 1770-1773.

- [38] Chen C., Miao W., Zhou C., Wu H. Thermogravimetric pyrolysis kinetics of bamboo waste via Asymmetric Double Sigmoidal (Asym2sig) function deconvolution // *Bioresource technology*. – 2017. – Vol. 225. – P. 48-57.
- [39] Svoboda R., Málek J. Applicability of Fraser–Suzuki function in kinetic analysis of complex crystallization processes // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2013. – Vol. 111. – P. 1045-1056.
- [40] Yan Q.-L., Zeman S., Zhang J.-G., Qi X.-F., Li T., Musil T. s. Multistep thermolysis mechanisms of azido-s-triazine derivatives and kinetic compensation effects for the rate-limiting processes // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, Issue 27. – P. 14861-14872.
- [41] Khawam A., Flanagan D. R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals // *The journal of physical chemistry B*. – 2006. – Vol. 110, Issue 35. – P. 17315-17328.
- [42] Levenberg K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares // *Quarterly of applied mathematics*. – 1944. – Vol. 2, Issue 2. – P. 164-168.
- [43] Marquardt D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics*. – 1963. – Vol. 11, Issue 2. – P. 431-441.
- [44] Opfermann J. *Rechentchnik // Datenverarbeitung*. – 1985. – Vol. 23. – P. 26.
- [45] Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. I. Basic concepts // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2000. – Vol. 60, Issue 2. – P. 641-658.
- [46] Dormand J. R., Prince P. J. A family of embedded Runge-Kutta formulae // *Journal of computational and applied mathematics*. – 1980. – Vol. 6, Issue 1. – P. 19-26

Kinetic Model of the Ammonium Chloride Sublimation Process

Kuzmin M.I.^{1,2,*}, Kushniruk D.I.^{1,**}, Romanov N.S.^{2,3***}, Danilov E.A.^{3,****}, Babkina A.N.^{4,*****}

¹N.P. Sazhin State Research and Design Institute of Rare Metal Industry «Giredmet», Moscow, Russian Federation

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

³S.E. Vyatkin Scientific Research Institute of Graphite-based Structural Materials «NIIgrafit»

⁴ITMO University

* mimikatz@mail.ru

** DIKushniruk@rosatom.ru

*** NSRomanov@rosatom.ru

**** EgADanilov@rosatom.ru

***** babkina.anastasya@bk.ru

Abstract. The article discusses the process of sublimation of chemically pure ammonium chloride crystals. Instrumental studies were conducted using synchronous thermal analysis, including thermogravimetry and differential scanning calorimetry, under non-isothermal conditions with three different heating rates (3, 5, and 10 °C/min). The data obtained from the experiments were processed using the Friedman isoconversion method. Based on the assumption that the sublimation process consists of three successive stages that can be modeled by n -th order reaction kinetics, a kinetic model was developed to describe the change in sample mass over time. Statistical and nonlinear regression techniques were used to determine the kinetic triplets for each stage. The application of the kinetic model obtained to predict the flow of a process under an arbitrary temperature regime is demonstrated. The results of the work can be used both in an independent form and in the construction of complex models of chemical processes in which it is necessary to take into account the course of a competing process of sublimation of ammonium chloride.

Keywords: ammonium chloride, kinetic model, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, sublimation.

Acknowledgements. The work was carried out as part of the EOTP-MT454 project (contract No. 774/409-D, dated 12/14/2021). The copyright holder for the results of the project is a private institute "Science and Innovation".