

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАГИРУЮЩИХ ОБРАЗЦОВ С ПОМОЩЬЮ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

И.Г. Донской
М.А. Козлова

donskoy.chem@mail.ru
kma95@isem.irk.ru

ИСЭМ СО РАН, Иркутск, Российская Федерация

Аннотация

Предложена методика обработки данных, полученных с применением дифференциально-сканирующей калориметрии при экспериментальных исследованиях кинетики процессов с высоким тепловыделением в условиях термогравиметрического анализа. Ввиду нелинейной зависимости скорости химической реакции от температуры регулирование условий теплообмена требует специальных условий проведения измерений, в том числе предполагающих изменение температурной программы во время протекания исследуемого процесса. Более простой подход заключается в оценке разности температуры реагирующего образца и газовой среды. Существенный недостаток этого подхода — отсутствие прямой зависимости интенсивности тепловыделения от температуры образца. В связи с этим обработка измерений должна включать в себя большее число свободных параметров, в том числе коэффициенты теплообмена. Вместо этого предложено решение обратной задачи для оценки неизвестных параметров, включая отклонение температуры образца от температуры печи. Основное допущение — выбор упрощенной одностадийной схемы химического превращения, которая позволяет сократить число независимых коэффициентов кинетической модели. Для схемы проведен перебор вариантов на сетке параметров с отбором по статистическим критериям. Полученные значения параметров позволяют оценить температуру горения образца. Результаты расчетов показывают, что температура углеродных образцов при окислении смесями воздуха с аргоном может существенно пре-

Ключевые слова

Термический анализ, калориметрия, гетерогенные реакции, аррениусовы коэффициенты

вышать температуру печи для малых навесок, поэтому кинетический анализ полученных кривых без учета перегрева может приводить к погрешностям определения параметров реакционной способности. Предложен выбор дополнительных ограничений, позволяющих получить однозначное решение

Поступила 12.09.2024

Принята 08.12.2025

© Автор(ы), 2026

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 23-29-00406, <https://rscf.ru/project/23-29-00406/>)

Введение. Термический анализ является одним из наиболее широко распространенных методов исследования реакционной способности материалов, в том числе энергетических топлив. Исследуемый образец подвергается воздействию температуры, изменяющейся по заданной программе (как правило, линейный рост температуры, однако применяются и другие способы нагрева [1, 2]) в заданной атмосфере. Современные приборы термического анализа (дериватографы) позволяют одновременно измерять большое число характеристик образца: изменение его массы, состав продуктов термического разложения, тепловой эффект, проводимость и т. д.

Интерпретация данных термического анализа требует знания о температуре образца, которая, как правило, принимается равной температуре камеры. При исследовании тепловых эффектов обычно измеряется разность температуры тигля с образцом и тигля сравнения (пустым тиглем, либо тиглем с инертным материалом внутри). Для количественных измерений необходимо выполнение условия малости разности температуры двух тиглей. Однако при исследовании экзотермических реакций это условие не всегда выполняется. Расчетные и экспериментальные исследования [3, 4] показывают, что выбор температурной программы может существенно влиять на режимы протекания таких реакций: большие скорости нагрева могут приводить к развитию неконтролируемого нагрева образца. Проведенные в таких режимах измерения сложнее интерпретировать при кинетическом анализе: в области перехода к интенсивному горению наблюдается высокая чувствительность скорости реакции к температуре, которая приводит к завышению эффективной энергии активации.

При исследовании окисления угольных огарков в [5] предложен учет интенсивности тепловыделения через наблюдаемую в эксперименте скорость горения образца. Оценки градиентов температуры дают перепад температуры внутри тигля порядка нескольких десятков градусов.

При исследовании эндотермических процессов (испарение воды и сушка древесины) [6] также наблюдалось существенное отклонение

температуры образца от температуры камеры, связанное с интенсивным протеканием фазовых переходов (испарительным охлаждением). Разность температуры, определенной по сигналу дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), достигала при этом десятков градусов.

Измерения скорости гетерогенных реакций вследствие их поверхностной природы часто содержат возмущения, связанные с диффузией. Показано в [7], что при газификации порошкообразных образцов древесных огарков в потоке CO_2 эффективный реагирующий порозный объем может быть ограничен приповерхностным пористым слоем. Подобные эффекты описаны в [8, 9]. В некоторых случаях диффузионное сопротивление может быть связано с теплопереносом между потоком газа и поверхностью образца. В этом случае наблюдаемая энергия активации оказывается нереалистично низкой [10].

Перечисленные особенности приводят к тому, что результаты термогравиметрического анализа становятся ненадежным источником данных о реакционных свойствах материалов. В свою очередь, это приводит к заведомо неверным численным оценкам скорости реакции [11, 12]. В связи с этим периодически предлагаются различные рекомендации, направленные на повышение качества подобных исследований. Однако эти рекомендации не всегда могут быть выполнены, особенно при исследованиях высокорекреационных топлив. Например, калибровка ДСК-сигнала проводится, как правило, на образцах чистых металлов, претерпевающих фазовый переход в исследуемом температурном диапазоне [13]. Кроме того, процессы термического разложения не вполне подобны процессам плавления и кристаллизации (как по знаку теплового эффекта, так и по интенсивности тепловыделения и теплопоглощения), на скорость теплообмена также могут влиять и другие механизмы переноса (естественная конвекция и стефановский поток).

Для учета процессов тепломассопереноса и оптимизации условий эксперимента разрабатываются математические модели камер термического анализа, которые позволяют рассчитывать неоднородность температуры и концентраций реагентов в области тигля [14, 15]. Такие модели дают скорее качественную картину исследуемых процессов, в том числе ввиду большого числа допущений (например, приближение постоянного источника вещества в тигле или фиксированная геометрия образца).

Цель работы — предложить новую методику определения температуры образца с учетом ДСК-сигнала. Преимущество методики — отсутствие необходимости калибровать ДСК-сигнал. При этом калибровочный коэффициент приходится варьировать в широком диапазоне и опре-

делять наиболее правдоподобное значение при решении задачи оптимизации. Критерий оптимизации — наилучшее соответствие между измеренными данными и результатами расчетов на основе одностадийной кинетической модели: для более сложных реакционных систем потребуется более сложная постановка оптимизационной (обратной) задачи. Отметим, что при решении задачи оптимизации калибровочный коэффициент устанавливается непосредственно для условий испытаний, поэтому подобие процессов калибровки и измерения не требуется. В качестве образцов взяты графит и огарки биотоплив как соединения углерода с разной реакционной способностью, но с близким химическим составом и тепловым эффектом реакции.

Материалы и методы. Выбранные материалы можно условно разбить на две категории по реакционной способности. Технический графит (содержание примесей менее 1 %) менее реакционноспособный материал за счет более упорядоченной структуры. Огарки биотоплив получены стандартным способом выдерживания в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 30 мин. Перед экспериментом материалы растерли в порошок со средним размером частиц около 100 мкм и хранили в закрытых сосудах.

Для экспериментов использовали прибор термического анализа *Netzsch STA 449F1*. Схема эксперимента показана на рис. 1. Образцы погружали в корундовые тигли (высота стенок 4 мм), заполненные атмосферой $O_2/N_2/Ar$ (смесь подается снизу) с постоянной скоростью нагрева, которая регулируется нагревателями, расположенными ниже тиглей.

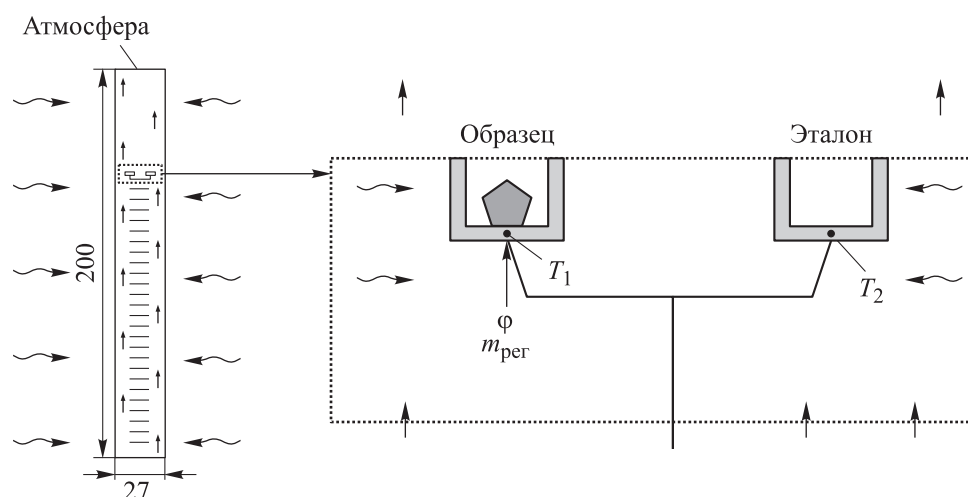


Рис. 1. Схема эксперимента

Конечная температура нагрева для всех случаев 1300 К. Условия экспериментов приведены в табл. 1. Во время нагрева записывали изменение массы образца и ДСК-сигнал. Задание температурной программы и запись измерений выполняли с использованием пользовательского интерфейса прибора.

Таблица 1

Условия проведения термоаналитических измерений

Номер образца	Образец	Масса, мг	Скорость нагрева, К/мин	Расходы газов, мл/мин
1	Графит	9,2	10	Аргон 14 + воздух 35
2		9,5	20	
3	Огарок сельскохозяйственных отходов	36,9	10	Аргон 20 + воздух 70
4	Огарок древесины	25,2		

Обработку данных термического анализа проводили в рамках модели одностадийной химической реакции окисления углерода. Скорость реакции полагалась пропорциональной концентрации окислителя, поверхности углерода и зависящему от температуры кинетическому коэффициенту:

$$\frac{dm}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right) S_0 \left(\frac{m - m_{end}}{m_0 - m_{end}}\right)^n C_{O_2}, \quad (1)$$

где m — масса образца; t — время; k_0 — предэкспонент, включающий в себя стехиометрическое соотношение реакции окисления, м/с; E_a — энергия активации, Дж/моль; $R = 8,31446$ Дж/(моль · К) — газовая постоянная; T — температура образца, К; S_0 — начальная поверхность частиц углерода, м²; m_0, m_{end} — начальная и конечная масса с учетом зольности; n — геометрический показатель, характеризующий зависимость поверхности углеродных частиц от глубины протекания реакции (~ 1); C_{O_2} — концентрация газообразного реагента (обратно пропорциональна температуре), кг/м³.

Как отмечено выше, температура образца отличается от заданной температуры в камере. Поскольку ДСК-сигнал представляет собой термо-ЭДС, измеряемую для тигля с образцом и тигля сравнения, можно записать: $\varphi = (T - T_0)/k$, где φ — ДСК-сигнал, мВ; T_0 — температура тигля сравнения, К; k — температурный коэффициент сопротивления, К/мВ.

Если температура тигля сравнения достаточно близка к температуре камеры T_k , то температура образца может быть выражена как

$$T = T_k + k\varphi. \quad (2)$$

Отметим, что вследствие разнообразия механизмов переноса и изменения массы образца коэффициент k может существенно различаться в разных экспериментах (например, в экспериментах с плавлением металлов в одной и той же печи он изменялся на порядки при различных скоростях инертного газа и температурных диапазонах). Однако можно установить границы изменения этого коэффициента, если предположить, что температура образца не может превышать заведомо недостижимую температуру (например, отличающуюся от температуры печи более чем на 1 000 °C). Эти границы позволяют ограничить область поиска при решении задачи оптимизации.

Если кинетическое уравнение (1) выполняется во всем диапазоне экспериментальных условий (для материалов, состоящих преимущественно из углерода, такое предположение вполне применимо), то аррениусовы коэффициенты могут быть найдены путем его линеаризации в виде

$$\ln \left[- \left(\frac{m - m_{end}}{m_0 - m_{end}} \right)^{-n} \frac{1}{C_{O_2}} \frac{dm}{dt} \right] = \ln(k_0 S_0) - \frac{E_a}{R(T_k + k\varphi)}. \quad (3)$$

Таким образом, термогравиметрическая кривая при обработке в соответствующих логарифмических координатах должна хорошо аппроксимироваться прямой линией, наклон которой определяет энергию активации, а постоянная — произведение предэкспонента и реагирующей поверхности (произведение довольно сложно разделить, если не вводить дополнительные предположения о пористой структуре частиц). Показатель n может изменяться от нуля для очень развитой пористости до 1 для реагирования плоского слоя. Далее полагаем, что этот параметр также определяется из условия наилучшего совпадения модели с экспериментом. Концентрация окислителя задается в каждом эксперименте, тогда коэффициент корреляции для линейной регрессии (3) будет критерием правдоподобия выбранного набора параметров k и n .

Математическая постановка задачи оптимизации: $\max_{n, k} F(X, Y)$.

Здесь F — критерий оптимизации (коэффициент корреляции); X — линейная аппроксимация преобразованных по (3) экспериментальных данных; Y — преобразованные экспериментальные данные. Решение задачи

осуществляется простым перебором значений параметров из выбранной области.

Алгоритм обработки формируется следующим образом. Термогравиметрическая кривая для заданного значения параметра n (варьируется от 0 до 1 с шагом 0,1) преобразуется в массив значений, соответствующий левой части уравнения (3). Начальный и конечный участки термогравиметрической кривой исключаются, чтобы избавиться от малых разностей (по 5 % сверху и снизу). ДСК-сигнал используется для корректировки температуры, которая входит в правую часть уравнения (4) с коэффициентом k (варьируется от 0 до 30 с шагом 1). Оба массива исследуются на линейную зависимость, по максимальному значению коэффициента R^2 отбираются значения свободных параметров, наилучшим образом соответствующие модели (1).

Результаты. Экспериментальные термогравиметрические и калориметрические кривые для образцов углерода приведены на рис. 2. Образцы существенно различаются по реакционной способности: окисление графита происходит в диапазоне значений температуры 1000...1300 К, в то время как огарки биотоплив реагируют при температуре 600...1000 К (при этом тепловыделение начинает наблюдаться при температуре 500 К). Во всех случаях по оси абсцисс отложена температура камеры. Зависимость ДСК-сигнала от скорости изменения массы показана на рис. 3: для графита при обеих скоростях нагрева наблюдается прямая зависимость, в то время как для огарков зависимости имеют более сложную форму (интенсивность тепловыделения зависит от стадии окисления). Это может быть связано с изменением преимущественных продуктов гетерогенной реакции (с увеличением температуры возрастает доля CO [16]).

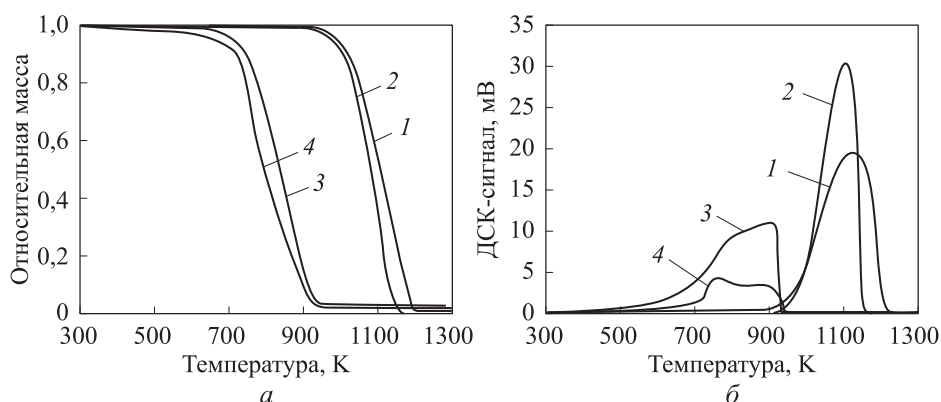


Рис. 2. Экспериментальные кривые изменения относительной массы образцов (а) и ДСК-сигнала (б) для образцов 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4)

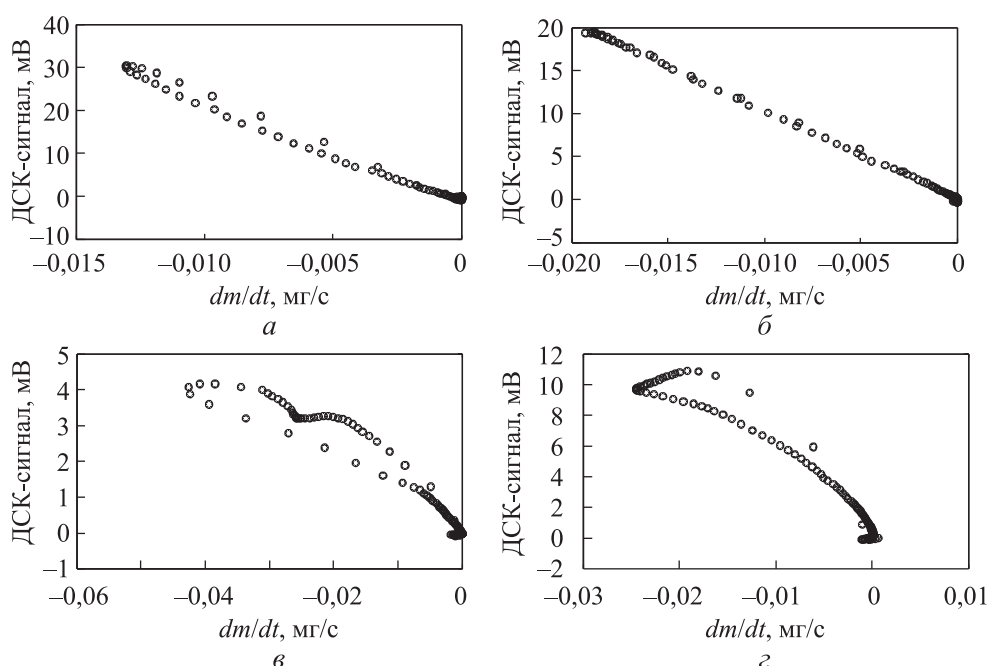


Рис. 3. Зависимость ДСК-сигнала от скорости изменения массы для образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г)

Результаты обработки термогравиметрических кривых с помощью предложенной методики (на основе (3)) приведены на рис. 4. Энергия активации выбрана в качестве основной кинетической характеристики, поскольку является наиболее достоверной при кинетических измерениях (кроме того, предэкспонент и площадь поверхности порошка входят в кинетическое уравнение только в виде произведения). Для большей части условий не наблюдается достаточно четкого однозначного экстремума коэффициента корреляции, что вполне типично для обратных кинетических задач. Наиболее сложная ситуация имеет место для графита, где одинаковому значению коэффициента корреляции соответствует большой разброс энергии активации. В связи с этим требуется регуляризация задачи для выбора однозначного решения.

В выбранном диапазоне параметров кинетическая модель (1) наиболее достоверно описывает экспериментальные данные для окисления огарков (образцы 3 и 4) при $E_a \approx 65 \dots 70$ кДж/моль, что довольно близко к данным [17, 18] (не исключено, что процессы переноса могут занижать эти значения). Для графита наблюдается существенный разброс в диапазоне значений $50 \dots 200$ кДж/моль. Зависимость R^2 от параметров k , n достаточно пологая, поэтому диапазоны значений энергии активации проварьировали

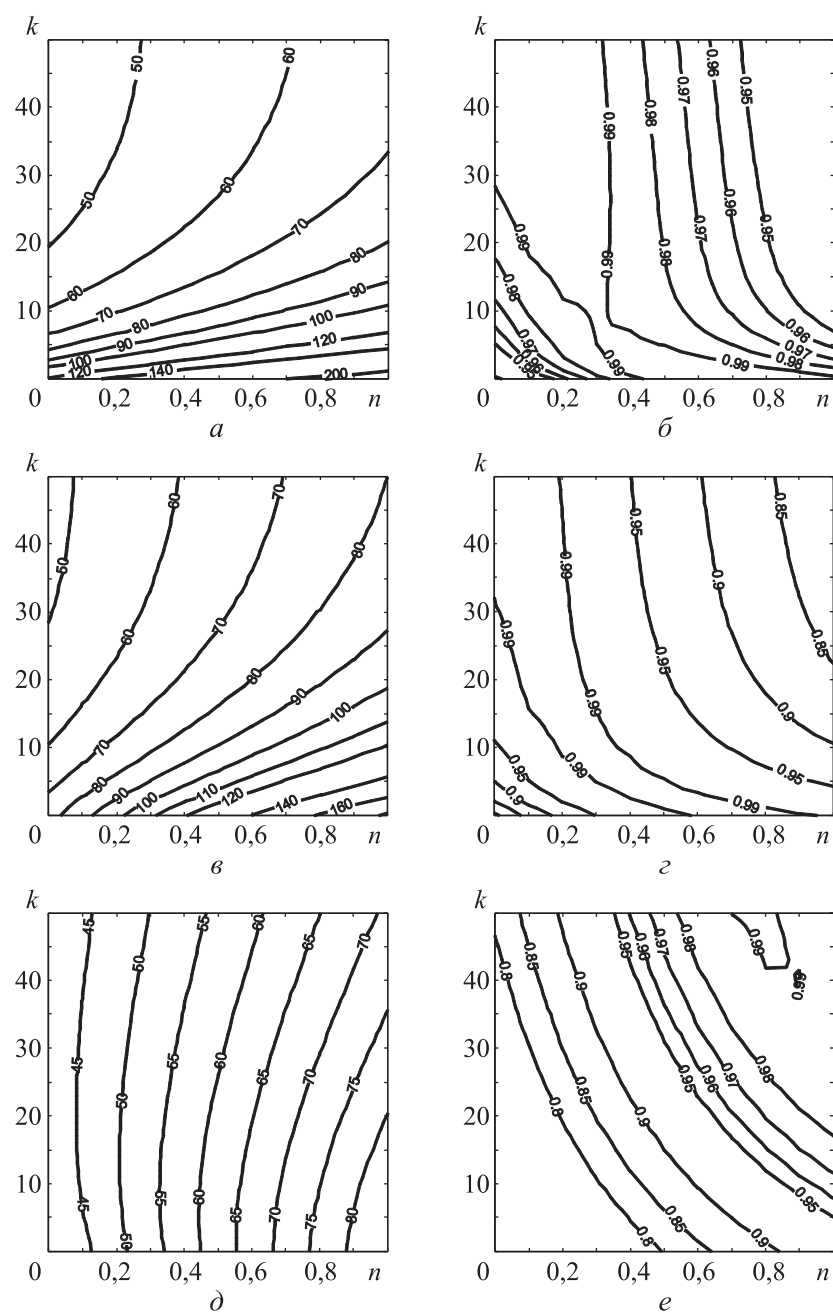


Рис. 4 (начало). Зависимости $k(n)$ при различных значениях энергии активации (*a*, *в*, *д*) и коэффициента корреляции (*б*, *г*, *е*) для образцов 1 (*a*, *б*), 2 (*в*, *г*), 3 (*д*, *е*)

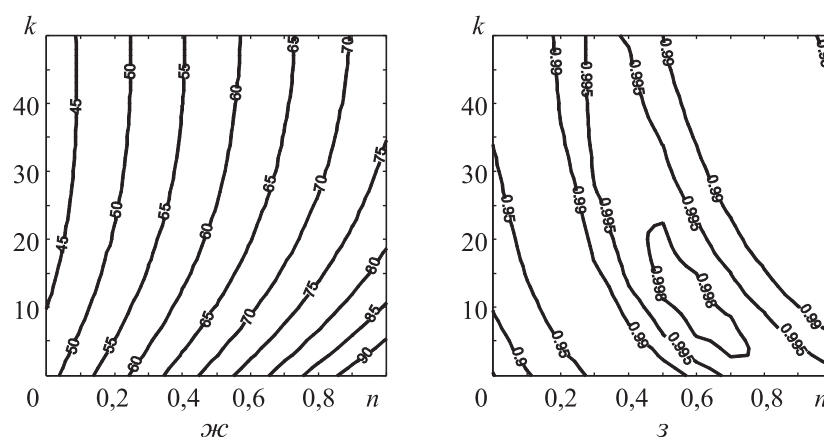


Рис. 4 (окончание). Зависимости $k(n)$ при различных значениях энергии активации ($ж$) и коэффициента корреляции ($з$) для образца 4 ($ж, з$)

(50, 100, 150, 200 кДж/моль с шагом 50) и рассчитали для них значения коэффициента k . Значения параметров n и k приведены в табл. 2. Низкие значения энергии активации окисления графита кажутся неправдоподобными, поскольку значение k соответствует перегреву тигля на 700...800 К. При выборе больших значений энергии активации перегрева тигля не происходит. При $E_a = 100$ кДж/моль наблюдается хорошее согласие экспериментов с разными скоростями нагрева, поэтому для расчета температуры принято именно это значение.

Таблица 2

Значения параметров n и k для углеродных образцов

E_a , кДж/моль	n	k	R^2
Образец 1			
46,21	0,1	50	0,9993
99,64	0,4	5	0,9915
153,91	0,5	1	0,9962
199,89	0,7	0	0,9993
Образец 2			
51,57	0,1	40	0,9988
97,76	0,4	5	0,9938
150,81	0,7	0	0,9938
182,68	1,0	0	0,9884
Образец 3			
65,16	0,8	49	0,9907
Образец 4			
69,27	0,6	10	0,9988

Соответствующие полученным значениям k значения разности температуры тигля и камеры, рассчитанные по (2), представлены на рис. 5. Температура тигля оказывается выше на 100...200 К, при этом образец 3 перегревается на начальной стадии окисления (что может быть связано в том числе и с окислением остаточных летучих веществ [19] или с десорбцией кислородных соединений [20]).

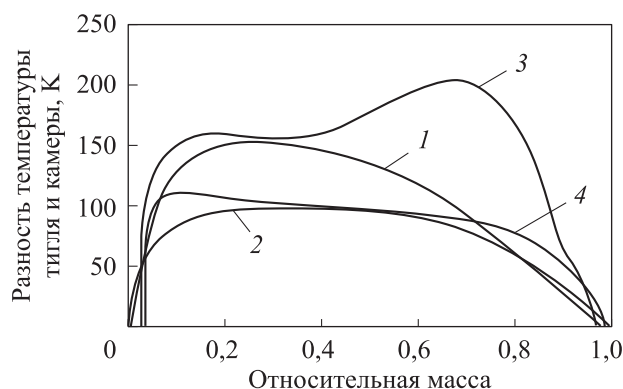


Рис. 5. Зависимость разности температуры тигля и камеры от относительной массы образцов 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4)

Обсуждение результатов. Проведенные расчеты показывают, что, несмотря на существенные различия реакционной способности, перегрев тигля оказывается величиной одного порядка для всех рассмотренных условий. При этом диффузионный характер реагирования не подтверждается значениями наблюдаемой энергии активации. Отличия между образцами разного происхождения связаны не только с кинетикой гетерогенной реакции окисления, но и с состоянием поверхности: огарки биотоплив характеризуются не только высокой удельной поверхностью пор, но и существенным изменением этой поверхности при конверсии [21, 22]. Выявление этого требует специального исследования.

Максимальная разность температуры образца и тигля сравнения может достигать 100...200 К. Такое сильное расхождение может быть результатом нескольких факторов. Во-первых, развитие экзотермической реакции (особенно для высокореакционных биотоплив) приводит к существенному перегреву поверхности образца. В процессе окисления при высокой температуре перегрева может происходить переход от кинетического режима к диффузионному (такой переход в модели не учитывается). Во-вторых, в процессе выгорания может меняться интенсивность теплообмена между образцом и камерой термического анализа за счет как конвективных эффектов (стефановский поток, естественная конвекция), так и увеличения

доли лучистых теплопотерь. Для более точных оценок требуется разработка модели теплообмена в тигле [3, 4, 14, 15]. Выбранная метрика (коэффициент корреляции) может быть неадекватна решаемой задаче. В этом случае необходимо проанализировать разные статистические метрики. Здесь рассмотрен один из простейших вариантов, однако в последующих работах может быть проведен более широкий анализ для выбора подходящей метрики.

Коэффициент корреляции выбран в качестве критерия как менее чувствительный к числу измерений в каждом отдельном эксперименте, однако для однотипных данных (т. е. для образцов близкой реакционной способности при одинаковой скорости нагрева) лучшим выбором может быть простая сумма квадратов отклонений.

Полученные значения температуры образца могут быть использованы как при кинетической обработке данных термогравиметрических измерений, так и для выбора условий их проведения.

Заключение. Предложена методика учета ДСК-сигнала для определения температуры образца, претерпевающего экзотермическую гетерогенную химическую реакцию. Методика использована применительно к реакции окисления углерода (разных сортов) кислородом воздуха. С использованием простой кинетической модели получены значения энергии активации и диапазоны ее изменения в зависимости от коэффициента пересчета интенсивности ДСК-сигнала в разность температуры. Отмечены основные источники неопределенности. Показано, что температура образца может превышать температуру камеры на 100...200 К, причем для большинства образцов максимальный перегрев достигается на последних стадиях конверсии.

Благодарности

Авторы выражают благодарность канд. техн. наук А.Н. Козлову (ИСЭМ СО РАН) за предоставленные образцы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Novozhilov V. Thermal explosion in oscillating ambient conditions. *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, art. 29730. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep29730>
- [2] Luhr C., Pecenka R. Development of a model for the fast analysis of polymer mixtures based on cellulose, hemicellulose (xylan), lignin using thermogravimetric analysis and application of the model to poplar wood. *Fuel*, 2020, vol. 277, art. 118169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118169>
- [3] Гонтковская В.Т., Барзыкин В.В. Численный анализ кинетических кривых в термографии. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1974, т. 4, № 9, с. 68–72.

- [4] Sanchez-Rodriguez D., Farjas J., Roura P. The critical conditions for thermal explosion in a system heated at a constant rate. *Combust. Flame*, 2017, vol. 185, pp. 211–219. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.08.008>
- [5] Худякова Г.И. Экспериментальное исследование термохимической конверсии коксового остатка угля методом термогравиметрического анализа. Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, УрФУ, 2015.
- [6] Kozlov A.N., Shamansky V.A., Donskoy I.G., et al. A DSC signal for studying kinetics of moisture evaporation from lignocellulosic fuels. *Thermochim. Acta*, 2021, vol. 698, art. 178887. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178887>
- [7] Donskoy I., Kozlov A. Thermogravimetric study of the kinetics of the reaction $C + CO_2$ under pore-diffusion control. *Energies*, 2021, vol. 14, no. 7, art. 1886. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14071886>
- [8] Gomez A., Mahinpey N. Kinetic study of coal steam and CO_2 gasification: a new method to reduce interparticle diffusion. *Fuel*, 2015, vol. 148, pp. 160–167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.071>
- [9] Phounglamcheik A., Backebo M., Robinson R., et al. The significance of intraparticle and interparticle diffusion during CO_2 gasification of biomass char in a packed bed. *Fuel*, 2022, vol. 310B, art. 122302. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122302>
- [10] Zha Z., Wu K., Ge Z., et al. Effect of oxygen on thermal behaviors and kinetic characteristics of biomass during slow and flash pyrolysis processes. *Combust. Flame*, 2023, vol. 247, art. 112481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112481>
- [11] Muravyev N.V., Vyazovkin S. The status of pyrolysis kinetics studies by thermal analysis: quality is not as good as it should and can readily be. *Thermo*, 2022, vol. 2, no. 4, pp. 435–452. DOI: <https://doi.org/10.3390/thermo2040029>
- [12] Koga N., Vyazovkin S., Burnham A.K., et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics. *Thermochim. Acta*, 2023, vol. 719, art. 179384. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179384>
- [13] De La Cuesta D., Gomez M.A., Porteiro J., et al. CFD analysis of a TG–DSC apparatus. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 118, no. 2, pp. 641–650. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3734-2>
- [14] Schulze S., Nikrityuk P., Abosteif Z., et al. Heat and mass transfer within thermogravimetric analyser: from simulation to improved estimation of kinetic data for char gasification. *Fuel*, 2017, vol. 187, pp. 338–348. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.048>
- [15] Czajka K.M. The impact of the thermal lag on the interpretation of cellulose pyrolysis. *Energy*, 2021, vol. 236, art. 121497. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121497>
- [16] Anca-Couce A., Sommersacher P., Shiehnejadhesar A., et al. CO/CO_2 ratio in biomass char oxidation. *Energy Procedia*, 2017, vol. 120, pp. 238–245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.170>

- [17] Fan P., Fan S., Sheng C. Low temperature oxidation and its kinetics of cornstalk chars. *Fuel*, 2016, vol. 184, pp. 915–921. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.072>
- [18] Козлов А.Н. Экспериментальное определение теплофизических характеристик и кинетико-термодинамический анализ гетерогенных систем на примере твердых топлив. Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, УрФУ, 2016.
- [19] Dammann M., Walker S.C., Mancini M., et al. Devolatilisation of beech wood char: kinetics from thermogravimetric analyses and drop-tube reactor experiments. *Fuel*, 2024, vol. 375, art. 131967. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131967>
- [20] Wang S., Wu L., Hu X., et al. An X-ray photoelectron spectroscopic perspective for the evolution of O-containing structures in char during gasification. *Fuel Process. Technol.*, 2018, vol. 172, pp. 209–215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.019>
- [21] Nguyen C.B., Scherer J., Guo Q., et al. The shape development of spherical and non-spherical char particles in the flame zone of an entrained-flow gasifier — a numerical study. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2020, vol. 149, art. 119220. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.119220>
- [22] Nguyen C.B., Scherer J., Hartwich M., et al. The morphology evolution of char particles during conversion processes. *Combust. Flame*, 2021, vol. 226, pp. 117–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.11.038>

Донской Игорь Геннадьевич — д-р техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории термодинамики ИСЭМ СО РАН (Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, д. 130).

Козлова Мария Александровна — младший научный сотрудник лаборатории термодинамики ИСЭМ СО РАН (Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, д. 130).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Донской И.Г., Козлова М.А. Оценка температуры реагирующих образцов с помощью калориметрических измерений при термоаналитическом исследовании экзотермических реакций. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение*, 2026, № 1 (154), с. 17–33. EDN: DVTLIV

**ESTIMATION OF REACTING SAMPLES TEMPERATURE USING
CALORIMETRIC MEASUREMENTS IN THERMOANALYTICAL
STUDY OF EXOTHERMIC REACTIONS**

I.G. Donskoy
M.A. Kozlova

donskoy.chem@mail.ru
kma95@isem.irk.ru

ESI SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Abstract

The article proposes a method for processing data obtained using differential scanning calorimetry in experimental studies of the kinetics of processes with high heat release under the conditions of thermogravimetric analysis. Due to the nonlinear dependence of the chemical reaction rate on temperature, the regulation of heat exchange conditions requires special measurement conditions, including the possibility of changing the temperature program during the process under study. A simpler approach is to estimate the temperature difference between the reacting sample and the gas environment. However, this approach has a significant drawback, as it does not directly relate the heat release intensity to the sample temperature. In this regard, the processing of measurements should include a greater number of free parameters, including heat transfer coefficients. Instead, the solution of an inverse problem is proposed to estimate the unknown parameters, including the deviation of the sample temperature from the furnace temperature. The main assumption is the selection of a simplified one-step chemical transformation scheme, which reduces the number of independent coefficients in the kinetic model. A grid of parameters is used to search for solutions, and statistical criteria are used to select the best-fitting parameters. The obtained parameter values allow for the estimation of the combustion temperature of the sample. According to the results of calculations, the temperature of carbon samples during oxidation with air-argon mixtures can significantly exceed the temperature of a furnace for small samples, so the kinetic analysis of the obtained curves without taking into account overheating can lead to errors in determining the parameters of reactivity. The choice of additional restrictions that allow for an unambiguous solution is discussed

Keywords

Thermal analysis, calorimetry, heterogeneous reactions, Arrhenius coefficients

Received 12.09.2024

Accepted 08.12.2025

© Author(s), 2026

The work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 23-29-00406, <https://rscf.ru/project/23-29-00406/>)

REFERENCES

- [1] Novozhilov V. Thermal explosion in oscillating ambient conditions. *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, art. 29730. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep29730>

- [2] Luhr C., Pecenka R. Development of a model for the fast analysis of polymer mixtures based on cellulose, hemicellulose (xylan), lignin using thermogravimetric analysis and application of the model to poplar wood. *Fuel*, 2020, vol. 277, art. 118169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118169>
- [3] Gontkovskaya V.T., Barzykin V.V. Numerical analysis of kinetic curves in thermography. *Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. nauk*, 1974, vol. 4, no. 9, pp. 68–72 (in Russ.).
- [4] Sanchez-Rodriguez D., Farjas J., Roura P. The critical conditions for thermal explosion in a system heated at a constant rate. *Combust. Flame*, 2017, vol. 185, pp. 211–219. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.08.008>
- [5] Khudyakova G.I. Eksperimentalnoe issledovanie termokhimicheskoy konversii koksovogo ostatka uglya metodom termogravimetricheskogo analiza. Diss. kand. tekhn. nauk [Experimental investigation of coke residue thermochemical conversion using thermogravimetric analysis method. Cand. Sc. (Eng.) Diss.]. Ekaterinburg, UrFU, 2015 (in Russ.).
- [6] Kozlov A.N., Shamansky V.A., Donskoy I.G., et al. A DSC signal for studying kinetics of moisture evaporation from lignocellulosic fuels. *Thermochim. Acta*, 2021, vol. 698, art. 178887. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178887>
- [7] Donskoy I., Kozlov A. Thermogravimetric study of the kinetics of the reaction $C + CO_2$ under pore-diffusion control. *Energies*, 2021, vol. 14, no. 7, art. 1886. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14071886>
- [8] Gomez A., Mahinpey N. Kinetic study of coal steam and CO_2 gasification: a new method to reduce interparticle diffusion. *Fuel*, 2015, vol. 148, pp. 160–167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.071>
- [9] Phounglamcheik A., Backebo M., Robinson R., et al. The significance of intraparticle and interparticle diffusion during CO_2 gasification of biomass char in a packed bed. *Fuel*, 2022, vol. 310B, art. 122302. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122302>
- [10] Zha Z., Wu K., Ge Z., et al. Effect of oxygen on thermal behaviors and kinetic characteristics of biomass during slow and flash pyrolysis processes. *Combust. Flame*, 2023, vol. 247, art. 112481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112481>
- [11] Muravyev N.V., Vyazovkin S. The status of pyrolysis kinetics studies by thermal analysis: quality is not as good as it should and can readily be. *Thermo*, 2022, vol. 2, no. 4, pp. 435–452. DOI: <https://doi.org/10.3390/thermo2040029>
- [12] Koga N., Vyazovkin S., Burnham A.K., et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics. *Thermochim. Acta*, 2023, vol. 719, art. 179384. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179384>
- [13] De La Cuesta D., Gomez M.A., Porteiro J., et al. CFD analysis of a TG–DSC apparatus. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 118, no. 2, pp. 641–650. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3734-2>
- [14] Schulze S., Nikrityuk P., Abosteif Z., et al. Heat and mass transfer within thermogravimetric analyser: from simulation to improved estimation of kinetic data for char gasification. *Fuel*, 2017, vol. 187, pp. 338–348. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.048>

- [15] Czajka K.M. The impact of the thermal lag on the interpretation of cellulose pyrolysis. *Energy*, 2021, vol. 236, art. 121497.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121497>
- [16] Anca-Couce A., Sommersacher P., Shiehnejadhesar A., et al. CO/CO₂ ratio in biomass char oxidation. *Energy Procedia*, 2017, vol. 120, pp. 238–245.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.170>
- [17] Fan P., Fan S., Sheng C. Low temperature oxidation and its kinetics of cornstalk chars. *Fuel*, 2016, vol. 184, pp. 915–921. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.072>
- [18] Kozlov A.N. Eksperimentalnoe opredelenie teplofizicheskikh kharakteristik i kinetiko-termodinamicheskoy analiz geterogennykh sistem na primere tverdykh topliv. Diss. kand. tekhn. nauk [Experimental determination of thermophysical characteristics and kinetic-thermodynamic analysis of heterogeneous systems in the example of solid fuels. Cand. Sc. (Eng.) Diss.]. Ekaterinburg, UrFU, 2016 (in Russ.).
- [19] Dammann M., Walker S.C., Mancini M., et al. Devolatilisation of beech wood char: kinetics from thermogravimetric analyses and drop-tube reactor experiments. *Fuel*, 2024, vol. 375, art. 131967. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131967>
- [20] Wang S., Wu L., Hu X., et al. An X-ray photoelectron spectroscopic perspective for the evolution of O-containing structures in char during gasification. *Fuel Process. Technol.*, 2018, vol. 172, pp. 209–215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.019>
- [21] Nguyen C.B., Scherer J., Guo Q., et al. The shape development of spherical and non-spherical char particles in the flame zone of an entrained-flow gasifier — a numerical study. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2020, vol. 149, art. 119220.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.119220>
- [22] Nguyen C.B., Scherer J., Hartwich M., et al. The morphology evolution of char particles during conversion processes. *Combust. Flame*, 2021, vol. 226, pp. 117–128.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.11.038>

Donskoy I.G. — Dr. Sc. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory of Thermodynamics, ESI SB RAS (Lermontova ul. 130, Irkutsk, 664033 Russian Federation).

Kozlova M.A. — Junior Researcher, Laboratory of Thermodynamics, ESI SB RAS (Lermontova ul. 130, Irkutsk, 664033 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Donskoy I.G., Kozlova M.A. Estimation of reacting samples temperature using calorimetric measurements in thermoanalytical study of exothermic reactions. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Instrument Engineering*, 2026, no. 1 (154), pp. 17–33 (in Russ.). EDN: DVTLIV